

Analyse der Energieeffizienz eines Brennstoffzellenstapels im Kaltstartbetrieb

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Tian Tang

aus (Geburtsort): Hunan, China

eingereicht am: 26.06.2015

Prüfung am: 01.02.2016

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler
Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl

Für meine Eltern

Für Prof. Jianxin Ma

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2010 bis 2014 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Thermodynamik der Technischen Universität Braunschweig. Mein erster besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler für die Initiierung, Betreuung und Förderung dieser Arbeit. Ich danke Frau Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer vom Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig für die Übernahme des Zweitgutachtens. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl vom Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Während meiner Promotionstätigkeit beschäftigte ich mich mit der gleichungs- und transportbasierten Modellierung eines Brennstoffzellenstapels. Das Brennstoffzellenstapelmodell wurde gemeinsam mit der TLK-Thermo GmbH entwickelt, um thermische Fragestellungen in der Gesamtfahrzeugumgebung beantworten zu können. Was ganz am Anfang noch wie ein Demotester für eine Einzelbrennstoffzelle aussah, entwickelte sich im Laufe der Zeit zu einer umfangreichen Brennstoffzellenbibliothek mit Schnittstellen zu Subsystemkomponenten und zum Gesamtfahrzeugantriebsstrang. Um auch Modellanwendern ohne elektrochemische Vorkenntnisse eine bequeme Nutzung des Modells zu ermöglichen, wurde in der Konzeptionsphase entschieden, die Multiphysik im Brennstoffzellenstapel und in den Subsystemkomponenten mit Hilfe von Ersatzwiderstandsnetzwerken darzustellen. Diese Ersatzwiderstandsnetzwerke wurden im Verlauf der Promotion ständig ergänzt, um komplexere physikalische Effekte im Kaltstartbetrieb simulieren zu können. Schließlich wurde das Gesamtwiderstandsnetzwerk zu einem Gerüst, mit dessen Hilfe alle Bilanz- und Transportgleichungen numerisch umgesetzt werden konnten. Hierbei danke ich herzlichst Herrn Dr.-Ing. Wilhelm Tegethoff für die hervorragenden Ideen und Anregungen, die zahlreichen Diskussionen und die stete Unterstützung in der modelltechnischen Umsetzung.

Hinsichtlich der Modellierung verbrachte ich einen Großteil der Zeit mit dem numerischen Debuggen der Gleichungssysteme. Mein Dank gilt daher Herrn Dr.rer.nat. André Thüring, Herrn Dipl.-Ing. Steffen Heinke und Herrn Dr.-Ing. Christian Schulze. Sie waren mir engagierte und kritische Diskussionspartner, wenn es um die Verständlichkeit und die Numerik der Gleichungssysteme ging. Herrn Dipl.-Ing. Michael Bodmann, Herrn Dipl.-Ing. Philipp Petr und Herrn Dr.-Ing. Sven Försterling danke ich für die enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Thermomanagements von Elektro- und Hybridfahrzeugen. Die daraus entstandenen Erkenntnisse über Kaltstartbetrieb, Abwärmenutzung und Wärmepumpen konnte ich in die vorliegende Dissertation einbinden. Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Thermodynamik und der TLK-Thermo GmbH danke ich für das freundliche und kooperative Arbeitsklima während der vergangenen Jahre. Die Anregungen, die ich in diesen internen Kreisen erhielt, bedeuteten für mich stets ein schnelles Feedback zu meinem Modell.

Die Volkswagen Konzernforschung war in der späteren Phase der Promotion der wichtigste industrieller Partner und finanzierte teilweise meine Promotionstätigkeit. Hiermit möchte ich meinen ausdrücklichen Dank an Herrn Dr.-Ing. Christian Schlitzberger richten. In zahlreichen Diskussionen mit der Konzernforschung bekam ich intensive Rückmeldungen aus dem Umfeld

von Modellanwendern, wodurch das Brennstoffzellenstapelmodell enorme Verbesserungen im Bereich der Gesamtfahrzeugsimulation erreichte. Ich danke daher Herrn Dipl.-Ing. Jan-Philipp Brinkmeier, Herrn Dipl.-Ing. Hannes Scholz und Herrn Dr.-Ing. Nils Brandau für ihre wertvollen Anregungen durch Modell Reviews.

Für die sprachlichen Korrekturen und die Überarbeitung des Manuskripts bedanke ich mich herzlichst bei Frau Dr. Mareile Seeber-Tegethoff und Herrn Dipl.-Ing. Steffen Heinke.

Außerdem möchte ich mich bei meinen betreuten Studenten bedanken: Marc Klein, Yvonne Jocher, Praseeth Prabhakar, Mayur Patil, Martin Pohlschneider, Wang Yi Zhe, Michael Jokiel, Niklas Brandt, Daniel Manschke, Schkendie Demolli, Dhaval Kulkarni, Enrique Seoane, Xu Shuai, Felix Nowak, Su Qing, Chen Dian Peng, Deng Xiang, Hao Fei und Zonghuang Wu. Ihre interessanten Ideen in den studentischen Arbeiten konnte ich teilweise in die Dissertation einbinden.

Ein Dankeschön an meine Familie, alle Kollegen vom IfT, TLK und Freunde für ihre Unterstützung auch außerhalb des Dissertationsfeldes. Die Grillparties, Kneipenrunden und Hotpot-Abende boten eine gute Abwechslung zum Institutsleben, wobei nebenher in Esstischgesprächen sogar noch einige Ideen entstanden, die in der Dissertation umgesetzt wurden. Ein spezieller Dank an Carina Klefer für den Crashkurs im Kuchenbacken, der mich im Endspurt dieser Dissertation aufmunterte.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern, die viel Verständnis zeigten für die Komplexität meiner Arbeit und die lange Abwesenheit von Zuhause. Jedes Mal, wenn ich über Videokonferenz mit ihnen telefonierte, erzählte ich etwas von meinen kleinen Erfolgen in der Modellierung. Trotz ihres geringen Wissens über Brennstoffzellen, Fahrzeugantriebsstrang oder Modelica waren sie stets die ersten und die geduldigsten Zuhörer meiner Modelltheorien.

Braunschweig im Juni 2015

Tian Tang

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit den Herausforderungen des Kaltstarts in einem Brennstoffzellenantriebsstrang. Im Vordergrund stehen dabei die Untersuchung der Energieeffizienz von Kaltstartbetrieb-Strategien sowie die relevanten physikalischen Effekte in einem Brennstoffzellenstapel. Ziel der Dissertation ist der Gewinn grundlegender wissenschaftlicher Erkenntnisse bezüglich der Weiterentwicklung des Thermo- und Energiemanagements in dem Brennstoffzellenantriebsstrang. Die Untersuchung wird anhand der Gesamtfahrzeugsimulation eines Antriebstrangmodells durchgeführt, wobei dieses ein speziell entwickeltes Mehrphasen-Brennstoffzellenstapelmodell beinhaltet. Daran schließt sich eine übersichtliche Exergieanalyse der Fahrzyklus-Ergebnisse an.

Das für diese Arbeit erstellte Brennstoffzellenstapelmodell verfügt über die Möglichkeit einer 2D Ortsauflösung und kann Zweiphaseneffekte simulieren, die während der Kaltstartbetriebsbedingungen auftreten können. Diese Effekte beinhalten: die Sorption in der Dreiphasenzone zwischen der Membran und der Katalyseschicht; die Kondensation, Vereisung und Verdampfung in den porösen Schichten; die Zweiphasenströmung in den Gaskanälen. Um einen Überblick der multiphysikalischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Mechanismen zu erhalten, werden diese physikalischen Effekte durch Ersatzschaltbilder dargestellt. Der Brennstoffzellenstapel wird mit der akausalen physikalischen Modellierungssprache Modelica modelliert und mit Froststartexperimenten validiert. Das Brennstoffzellenstapelmodell wird anschließend in ein Vollhybrid-Brennstoffzellenfahrzeugmodell integriert, welches den Zusatzenergieverbrauch einschließlich der Fahrgastraumheizung mitberücksichtigt. Eine Rapid-Warmup-Operation-Methode wird als eine wirksame Froststartmethode eingeführt, um die Stapeltemperatur innerhalb von 30s von -20°C auf $+5^{\circ}\text{C}$ zu erhöhen.

Das Gesamtfahrzeugmodell simuliert den Froststart und einen anschließenden Artemis-Fahrzyklus bei -20°C Umgebungstemperatur. Die Energieverbrauchsstatistik und Exergieanalyse zeigen, dass die Froststartphase den Energieverbrauch nicht so stark beeinflusst wie spätere Phasen. Die Froststartfähigkeit ist somit vor allem eine Frage der Machbarkeit. Der ineffiziente Energieverbrauch findet hauptsächlich in der Stadtphase nach dem erfolgreichen Froststart statt. In der Autobahnphase hingegen steigt die Effizienz wieder, und die Auswirkung von Energiemanagement-Strategien oder der Verwendung einer Wärmepumpe haben nur sehr geringen Einfluss. Der Brennstoffzellenstapel erreicht über den gesamten Fahrzyklus bereits eine Exergieeffizienz nahe 73%, auch wenn er für den größten irreversiblen Verlust verantwortlich ist. Die Statistik zeigt, dass die Ineffizienz wegen der thermischen Massen der Subsystem-Komponenten entsteht, insbesondere aufgrund der Anzahl von vielen Wärmeübertragern in den Kühlkreisläufen. Diese Subsystem-Komponenten erhöhen die Trägheit des Aufheizprozesses, besonders in der Stadtphase. Die Verbesserung der Energieeffizienz sollte sich daher auf die Niedriglastfälle konzentrieren, um die thermische Trägheit der Subsystem-Komponenten zu reduzieren. Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle, das Brennstoffzellenstapelmodell und das Gesamtfahrzeugmodell, stellen eine Methodik für solche weiteren Thermomanagement- und Energiemanagement-Untersuchungen dar.

Abstract

This dissertation deals with the cold start challenge in a PEM fuel cell powertrain. The main aspect of investigation is the energy efficiency of cold start operation strategies and the related physical effects inside the fuel cell stack. The aim of the dissertation is to draw basic scientific suggestions for the development of thermal and energy management. The investigation is done by drive cycle simulations of a fuel cell power train model which incorporates a multiphase fuel cell stack model specifically developed for such purpose. A comprehensive exergy analysis of the drive cycle results is then also done.

The specially established fuel cell stack model features the capability of 2D discretization and can simulate two phase effects that are prone to occur during cold start. These effects include: the sorption process in the triple-phase zone between the membrane and the catalyst layer; the condensation, freezing and evaporation in the porous layers; the two phase flow in the gas channels. Those physical effects are illustrated with equivalent circuits, so as to gain a bird view of the multiphysical interactions between the mechanisms. The fuel cell stack is modeled with the acausal physical modeling language Modelica and validated with freeze start experiment data. The stack model is then incorporated into a full hybrid fuel cell vehicle model, in which the auxiliary energy consumption including cabin heating is taken into consideration. A Rapid-Warmup-Operation method is introduced as an effective freeze start method to quickly elevate stack temperature from -20°C to $+5^{\circ}\text{C}$ within 30s.

The vehicle model simulates the cold start and Artemis drive cycle at -20°C ambient condition. The energy consumption statistics and exergy analysis show that the freeze start stage does not influence the energy consumption as much as the later stages. The freeze start ability is more a question of feasibility. Inefficient energy consumption occurs mainly in the city stage shortly after the successful freeze start. In the highway stage, the efficiency has increased again, while energy management strategies or the use a heat pump have negligible effects on the energy consumption improvement. Despite contributing the largest irreversible loss, the fuel cell stack reaches a good exergy efficiency of nearly 73% throughout the entire drive cycle. The statistics show that the inefficiency is mainly due to the amount of thermal mass of the other subsystem components, especially the heat exchangers in the cooling circuits. These heat exchangers tend to slow down the warm up procedure in the city stage. The energy efficiency improvement should be thus focused in the low power demand stages, with the specific aim to minimize the thermal inertia. The established fuel cell stack model and vehicle model offer a methodology for such thermo- and energy-management investigations.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	viii
Nomenklaturverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
1.1. Brennstoffzellen als Antriebsenergiequelle	1
1.2. Herausforderung im Kaltstart	3
1.3. Überblick über experimentelle Kaltstartuntersuchungen	5
1.3.1. Experimente zum Kaltstart	5
1.3.2. Untersuchungen zur Mehrphasigkeit	6
1.3.3. Patente zur Kaltstartverbesserung	6
1.4. Überblick der Kaltstartmodellierung	7
1.4.1. 3D-Brennstoffzellenmodelle	7
1.4.2. Stapelmodellierung für die Gesamtfahrzeugsimulation	8
1.4.3. Trend in der physikalischen Modellierung	9
1.5. Ziel der Arbeit	10
1.6. Aufbau der Arbeit	10
2. Mehrphasiges Verhalten in der Brennstoffzelle	13
2.1. Aufbau und Grundlagen der Brennstoffzelle	13
2.1.1. Überspannungen in der Brennstoffzelle	16
2.1.2. Wassertransport innerhalb der Brennstoffzelle	22
2.2. Wassertransport in porösen Medien	24
2.2.1. Wasseraustrag an der Dreiphasengrenze	24
2.2.2. Kondensation in den Poren und Sättigungsgrad im Flüssigwasser	27
2.2.3. Ersatzschaltbild für den Wasseraustrag an der Dreiphasengrenze	33
2.3. Wasseraustrag von porösen Medien in den Gaskanal	35
2.3.1. CFD-Simulation der Tropfenhysterese	36
2.3.2. Vereinfachte Darstellung per Schlupfmodell	37
2.3.3. Ersatzschaltbild für den Schlupf	45
2.3.4. Enthalpieströme im Gaskanal	46
2.4. Methoden für den Froststart	51
2.4.1. Externe Aufheizmethoden	51
2.4.2. Interne Aufheizmethoden	51
3. Modellierung des Brennstoffzellenstapels	55
3.1. 2D-Ortsauflösung und Bundle-Konzept	55
3.2. Transportbasierte Ersatzschaltbilder	57
3.2.1. Widerstandsnetzwerk	57
3.2.2. Hochskalierung von einer Unit auf die Bundle-Ebene	63

3.2.3. Interne Verschaltung der Bundle-Objekte	66
4. Validierung des Modells	69
4.1. Plausibilisierung der Berechnungsergebnisse	69
4.1.1. Vergleich im Kontext der Einzelbrennstoffzelle	69
4.1.2. Berechnungsergebnisse entlang des Flussfeldes	71
4.2. Validierung anhand von Daten aus Froststartexperimenten	77
4.2.1. Validierung der galvanostatischen Methode	77
4.2.2. Validierung der potentiostatischen Methode	78
4.2.3. Validierung der Rapid-Warmup-Operation-Methode	79
5. Integration in ein Gesamtfahrzeugmodell	81
5.1. Subsysteme und Verschaltung	81
5.1.1. Peripheriesystem	81
5.1.2. Befeuchtermodul	84
5.1.3. Batteriemodul	85
5.1.4. Kühlkreisläufe und HVAC	86
5.2. Kaltstart und Gasversorgungsregelung	87
5.2.1. Stapel-Froststart-Strategie	88
5.2.2. Gasversorgungsregelung	89
5.2.3. Energiemanagement zwischen Brennstoffzellenstapel und Batterie	90
5.3. Antriebsstrang	92
6. Analyse des Kaltstartverbrauchs	93
6.1. Leistung und Verbrauchsprofil im Zyklus	93
6.1.1. Peripheriesystem HV-PTC	93
6.1.2. Peripheriesystem FEHX und Peripheriesystem HT-Verdampfer	101
6.2. Exergetische Analyse	106
6.2.1. Berechnung der Exergie	106
6.2.2. Exergiefluss im Peripheriesystem HV-PTC	108
6.2.3. Exergiefluss in Peripheriesystemen mit Wärmepumpen-Maßnahme	111
7. Zusammenfassung und Ausblick	117
A. Zweiphasenströmung CFD-Simulation	121
B. Widerstandsnetzwerke, Modellgleichungen und numerische Aspekte	127
C. Berechnung der effektiven Weglängen	159
D. Parameter des Brennstoffzellenstapelmodells	163
E. Modell der Subsystemkomponenten	167
F. Berechnete Exergieströme	173
Literaturverzeichnis	177

Nomenklaturverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	(Kontakt, Austausch) Fläche [m^2]
A_{hyd}	hydraulische Querschnittsfläche [m^2]
$a_{contact}$	Flächenkontaktanteil [1]
b	Breite [m]
Bo	Bondzahl [1]
C_{dl}	Double-Layer Kapazität der Katalyseschicht [F m^{-2}]
c_i	Molare Konzentration der Gas-/Gemischkomponente i [mol m^{-3}]
c_p	spez. Wärmekapazität (isobar) [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
C_Φ	Chisholm Faktor in der Zweiphasenströmung [1]
D_i	Diffusionskoeffizient der Gas-/Gemischkomponente i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
d_{hyd}	hydraulischer Durchmesser [m]
E	Energiemenge [J]
ΔE_{An}	Arrhenius Energie für die Oxidationsreaktion [J mol^{-1}]
ΔE_{Ca}	Arrhenius Energie für die Reduktionsreaktion [J mol^{-1}]
F	Faraday Konstante [C mol^{-1}]
f_{Darcy}	Darcy-Weissbach Druckverlustkoeffizient [1]
\vec{F}_{vol}	Oberflächenspannung (Vektor) in der CFD Berechnung [N]
Δg^0	spez. freie Enthalpie Änderung [J kg^{-1}]
$\Delta g_{react,mol}^0$	molspez. freie Enthalpie Änderung [J mol^{-1}]
ΔG	Freie Enthalpie Änderung [J]
\vec{g}	Gravitationskraft (Vektor) in der CFD Berechnung [N]
H	Enthalpie vom Festkörper und Wasserfilm Agglomerat [J]
ΔH	Enthalpieänderung [J]
h	spez. Enthalpie von Gasgemisch [J kg^{-1}]
Δh^0	spez. Bildungsenthalpie [J kg^{-1}]
$\Delta h_{react,mol}^0$	molspez. Bildungsenthalpie [J mol^{-1}]
$h_{dissolved}$	spez. Enthalpie des gelösten H_2O im Ionomer bzw. Membran [J kg^{-1}]
$\Delta h_{dissolved}$	Absorptionsenthalpie von H_2O [J kg^{-1}]
h_{Film}	spez. Enthalpie des flüssigen H_2O [J kg^{-1}]
\dot{H}_i	Enthalpiestrom der Gaskomponente i [W]
h_i	spez. Enthalpie der Gaskomponente i [J kg^{-1}]
δh_v	Verdampfungsenthalpie des H_2O [J kg^{-1}]
h_s	spez. Enthalpie des Gas-Flüssigkeit-Gemisches mit Schlupfeffekt [J kg^{-1}]
Hu	Brennwert [kW h kg^{-1}]
i_0	Referenz Stromdichte [A m^{-2}]
I_{fc}	elektrischer Strom durch einen Einzelbrennstoffzellen-Abschnitt [A]
J_s	Leverett Funktion Wert [1]
K	Permeabilität [m^2]
k_{cat}	Koeffizient für die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Verbrennung [s^{-1}]
l	Länge [m]
$l_{channel}$	equivalente Kanallänge mit Krümmungseffekten [m]
Le	Lewiszahl [1]

\dot{m}_{desorp}	Desorptionsmassenstrom von H ₂ O [kg s ⁻¹]
\dot{m}_{evap}	Verdampfungs-massenstrom von H ₂ O [kg s ⁻¹]
m_{Film}	Masse des Wasserfilm [kg]
\dot{m}_{hyd}	hydraulischer Massenstrom [kg s ⁻¹]
\dot{m}_i	Massenstrom der Gaskomponente i [kg s ⁻¹]
\dot{m}_{perm}	Permeation des flüssigen H ₂ O in die Ionomer [kg s ⁻¹]
$\dot{m}_{phaseCh}$	Phasenwechsel-Massenstrom des H ₂ O [kg s ⁻¹]
\dot{m}_{purge}	Durch Gasspülung ausgetragener Massenstrom von flüssigem H ₂ O [kg s ⁻¹]
n	Anzahl (integer Form) der Kanäle [1]
n_e	Anzahl der Elektroden in der elektrochemischen Reaktion [1]
n_{MEA}	Anzahl der MEAs [1]
Nu	Nusseltzahl [1]
p	(statischer) Gasdruck [Pa]
p'	Totaler Druck [Pa]
Δp	Druckverlust [Pa]
p^0	Referenzgasdruck [Pa]
p_{cap}	Kapillardruck [Pa]
P_{el}	elektrische Leistung [W]
Pr	Prandtlzahl [1]
Q	volumetrische Durchflussrate [m ³ s ⁻¹]
\dot{Q}	konduktiver Wärmestrom [W]
\dot{Q}_{cat}	Wärmestrom durch katalytische Verbrennung [W]
\dot{Q}_{Joule}	joulesche Wärme [W]
$\dot{Q}_{MoistAir}$	Wärmestrom zwischen Gasphase und Festkörper [W]
\dot{Q}_{latent}	latenter Wärmestrom [W]
\dot{Q}_{prod}	produzierter Abwärmestrom [W]
\dot{Q}_{sens}	sensibler Wärmestrom [W]
q_s	Strömungsdampfgehalt [1]
R	Universelle Gaskonstante [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
R_{cat}	molare Reaktionsgeschwindigkeit in der katalytischen Verbrennung [mol s ⁻¹]
R_{el}	elektrischer Widerstand [Ω]
R_{el,m^2}	flächenspezifischer elektrischer Widerstand [Ω m ⁻²]
R_{pr}	protonischer Widerstand [Ω]
R_{th}	thermischer Widerstand im Ersatzabschnitt [K W ⁻¹]
R_{th,m^2}	thermischer Widerstand durch Fläche [K m ⁻² W ⁻¹]
Re	Reynoldszahl [1]
S	Schlupfwert in der Zweiphasenströmung [1]
\dot{S}	Entropieänderungsrate [J s ⁻¹]
s	Sättigungsgrad von flüssigem Wasser im porösen Medium [1]
ΔS	Entropieänderung [J K ⁻¹]
Δs	spez. Entropieänderung [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Δs^0	spez. Bildungsentropie [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
$\Delta s^0_{react,mol}$	molspez. Bildungsentropie [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
s_i	spez. Entropie der Gaskomponente i [J kg ⁻¹]
S_m	Quell- bzw. Senkenterm der Massenbilanz in der CFD Berechnung [kg s ⁻¹]
\dot{S}_{prod}	Entropieproduktionsrate [J s ⁻¹]
Sc	Schmidtzahl [1]
Sh	Sherwoodzahl [1]
T_{Bundle}	Temperatur am Bundle Rand [K]

T_{ref}	Referenztemperatur [K]
T_{Unit}	Temperatur am Unit Rand [K]
U	elektrische Spannung [V]
V	Volumen [m ³]
v	Geschwindigkeit eines Fluids [m s ⁻¹]
\vec{v}	Geschwindigkeitsprofil (Vektor) in der CFD Berechnung [m s ⁻¹]
\dot{W}_t	technische Arbeitsleistung [W]
\dot{W}_{irr}	irreversible Leistungsverluste [W]
X	Exergie (der inneren Energie) [J]
\dot{X}	Exergiestrom [W]
x	Massenanteil festes zu flüssigem Wasser im Wasserfilm [1]
x_ζ	Druckverlustbeiwert-Koeffizient [1]
α	aktive Reaktionsfläche pro Volumen [m ² m ⁻³]
αA	Wärmedurchgangskoeffizient [W K ⁻¹]
α_{GC}	Geometrieverhältnis Breite zu Tiefe im rechteckigen Kanal [1]
α_{Forw}	Durchtrittsbeiwert in der positiven Richtung der elektrochemischen Reaktion [1]
α_{Back}	Durchtrittsbeiwert in der negativen Richtung der elektrochemischen Reaktion [1]

Griechische Formelzeichen

β	Stofftransportkoeffizient [m s ⁻¹]
β_G	Gas-Holdup Wert [1]
Γ_m	Aufnahme-Koeffizient der gekoppelten Wärme- und Stoffübertragung [1]
Γ_s	Accommodation-Koeffizient des Phasenwechsel-Prozesses [1]
$\gamma_{phaseCh}$	Volumetrische Phasenwechselrate [s ⁻¹]
γ_{sub}	Volum. Sublimationsrate bzw. Desublimationsrate [s ⁻¹]
δ	Schichtdicke [m]
ζ	Druckverlustbeiwert [1]
η_{ohm}	ohmische Spannungsverluste bzw. Überspannung [V]
η_{act}	kinetische Überspannung [V]
θ	Kontaktwinkel [°]
κ	elektrische Leitfähigkeit [S m ⁻¹]
λ	Wärmeleitfähigkeit [W m ⁻¹ K ⁻¹]
λ_{Ca}	Kathodengas-Stöchiometrie [1]
λ_{An}	Anodengas-Stöchiometrie [1]
λ_{eff}	effektive Wärmeleitfähigkeit [W m ⁻¹ K ⁻¹]
λ_w	Wassergehalt [mol H ₂ O pro mol trockener Ionomer]
λ_w^{sat}	Wassergehalt im gesättigten Zustand [mol H ₂ O pro mol trockener Ionomer]
μ	dynamische Viskosität [kg m ⁻³]
ξ_i	Massenanteil (Massfraction) der Gaskomponente i in der Gemischzusammensetzung [1]
ρ	Dichte [kg m ⁻³]
Φ	Physikalische Größe in der allgemeinen Bilanzgleichung [-]
ϕ^2	Zweiphasen-Multiplikator [1]
ε	Porosität [1]
ε_l	Volumenanteil des flüssigen Phase [1]

ε_g	Volumenanteil der Gasphase [1]
ϱ	elektrischer Widerstand [$\Omega \text{ m}$]
σ_{pr}	protonische Leitfähigkeit [$\Omega \text{ m}$]
σ	Oberflächenspannung [N m^{-1}]
ϕ^0	elektrisches Referenzpotenzial [V]
ϕ	elektrisches Potenzial [V]
ϕ_{ion}	Ionomeranteil in der Katalyseschicht [1]
χ^2	Martinelli-Parameter in der Zweiphasenströmung [1]
Ψ_{el}	Normierte effektive Weglänge für den elektrischen Transportweg in der GDL [1]
Ψ_{GDL}	Normierte effektive Weglänge für den Stofftransport in der GDL [1]
Ψ_{Film}	Film Curvature Ratio (Tropfendeformationsrate) in der Zweiphasenströmung [1]

Subskription und Exponent

<i>A</i>	Eintrittsport A im Hauptgaskanal-Abschnitt
<i>amb</i>	Ambient, Umgebungszustand
<i>An</i>	Anodenseite
<i>B</i>	Austrittsport B im Hauptgaskanal-Abschnitt
<i>Ba</i>	Bundle Anodenseite
<i>Bc</i>	Bundle Kathodenseite
<i>Branch</i>	Abzweigung- bzw. Einmündungsport im Hauptgaskanal Abschnitt
<i>Ca</i>	Kathodenseite
<i>cat</i>	katalytische Verbrennung
<i>dl</i>	Double layer, Doppelschicht Kapazitätseffekt
<i>diff</i>	Diffusion (im Membran)
<i>Drag</i>	Elektroosmose
<i>eff</i>	effektiv
<i>eqv</i>	equivalent
<i>Film</i>	kondensierter Wasserfilm
<i>fric</i>	reibungsbehaftet (Viskoseeffekte)
<i>g</i>	Gasphase
<i>humd</i>	Humidifier, Befeuchter
<i>ice</i>	vereiste Phase
<i>in</i>	einströmend (Eintritt)
<i>irr</i>	irreversibler Prozess
<i>kin</i>	kinetischer Teil
<i>l</i>	Flüssigphase
<i>m</i>	molare
<i>out</i>	ausströmend (Austritt)
<i>prod</i>	in der elektrochemischen Reaktion produziert
<i>rev</i>	reversibler Prozess
<i>sg</i>	superficial gas, scheinbar in der Gasphase (üblicherweise auf Geschwindigkeit bezogen)
<i>sl</i>	superficial liquid, scheinbar in der Flüssigphase (üblicherweise auf Geschwindigkeit bezogen)
<i>Ua</i>	Unit Anodenseite
<i>Uc</i>	Unit Kathodenseite
<i>0</i>	Referenzwert
<i>sat</i>	im gesättigten Zustand

Abkürzungen

ACL	Anodenkatalyseschicht
ACL/PEM	Grenze zwischen Anodenkatalyseschicht und Membran
AGC/GDL	Kontaktbereich zwischen Anodengaskanal und Anoden GDL
AGC	Anodengaskanal
AGC/Gasket	Kontaktbereich zwischen Dichtbeilage und Anodengaskanal
AGDL	Anoden-Gasdiffusionschicht
AGDL/BPP	Kontaktbereich zwischen Anodengaskanal und Bipolarplatte
AGDL/Ext	Außenseite des Anodengaskanals (zu BPP und Gaskanal)
AHeader	Anodengas Einlauf- & Auslaufbereich
AManifold	Anodengas-Hauptgaskanalabschnitt
Batt	Batterie
BPP	Bipolarplatte
BPP/Cool	Kontaktbereich zwischen Kühlmittel und Bipolarplatte
BSZ	Brennstoffzelle
CCL/PEM	Grenze zwischen Kathodenkatalyseschicht und Membran
CCL	Kathodenkatalyseschicht
CHeader	Kathodengas Einlauf- & Auslaufbereich
CGC	Kathodengaskanal
CGC/Gasket	Kontaktbereich zwischen Dichtbeilage und Kathodengaskanal
CGDL	Kathoden-Gasdiffusionschicht
CGDL/Ext	Außenseite der Kathoden GDL (zur BPP und Gaskanal)
CGDL/BPP	Kontaktbereich zwischen Kathodengaskanal und Bipolarplatte
CManifold	Kathodengas-Hauptgaskanalabschnitt
Cool	Kühlmittelkanal
CoolHeader	Kühlmitteleinlauf- & auslaufbereich
CoolManifold	Kühlmittel-Hauptgaskanalabschnitt
CFD	Computational Fluid Dynamics
COP	Coefficient of Performance (Wärmepumpe Leistungszahl)
DAE	Differential Algebraic Equation
FEHX	Frontend (Vorderwagen) Kältekreislauf Verflüssiger bzw. Gaskühler
Header	Einlauf- & Auslaufbereich
HHV	High Heat Value, Oberer Heizwert bzw. Brennwert
HT	Hochtemperatur
HWK	Hauptwasserkühler
HWT	Heizungswärmeübertrager
HVAC	Heating, Ventilating and Air-Conditioning
HV-PTC	Hochvolt Positiver Temperature Coefficient
IfT	Institut für Thermodynamik, TU Braunschweig
Gasket/BPP	Kontaktbereich zwischen Dichtbeilage und Bipolarplatte
GC	Gaskanal
GDL	Gasdiffusionschicht
k.A.	keine Angaben (nicht vorhanden)
KKL	Kühlkreislauf
LLK	Ladeluftkühler
MEA	Membrane Elektrode Assembly
Msg.	Messung

NT	Niedertemperatur
OCV	Open Circuit Voltage, elek. Leerlaufspannung
ODE	Ordinary Differential Equation
PEM	Proton Exchange Membran
PID	Proportional-Integral-Differenzial Regelungskonzept
PTFE	Polytetrafluorethylen
r.F.	relative Feuchtigkeit
SOC	State of charge, Batterieladezustand
Sim.	Simuliert
TIL	TLK-Ift Modelica Bibliothek für thermische Systemsimulation
TILMedia	TLK-Ift Stoffdaten Bibliothek
TLK	TLK-Thermo GmbH
TNV	Traktionsnetzverteiler
VLE	Vapor Liquid Equilibrium, Dampf-Flüssigkeit Gleichgewicht Fluid

1. Einleitung

1.1. Brennstoffzellen als Antriebsenergiequelle

Die Idee, elektrochemische Energie als Antriebsenergiequelle für die Mobilität zu nutzen, ist schon mehr als 100 Jahre alt. Noch bevor serienproduzierte Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren auf der Straße fahren, gab es schon erste Bemühungen, elektrochemische Energiespeicher in Form von Batterien als Antriebsquelle zu nutzen. Allerdings befand sich die Batterietechnologie zur damaligen Zeit noch in der Anfangsphase und die Energiekapazität einer Batterie war zu geringfügig, um alltagstaugliche Fahrzeuge zu bewegen. Somit verschwand nach Etablierung der Erdölindustrie die Idee einer elektrochemischen Antriebsenergiequelle für lange Zeit in der Schublade. Erst nach jahrzehntelanger Nutzung fossiler Brennstoffe durch Verbrennungsmotoren und wachsendem Umweltbewusstsein begann die Ölkrise und damit die Erkenntnis, dass die fossilen Energiequellen schneller aufgebraucht sein würden als man neue Ölquellen finden könnte. Die Wissenschaft sowie viele Automobilhersteller beschäftigen sich seitdem wieder mit dem Gedanken, erneuerbare Energiequellen für Antriebszwecke zu nutzen. Der Erfolg der Brennstoffzelle in der Luft- und Raumfahrt in den 1960er Jahren war ein Meilenstein auf diesem Weg. Die Brennstoffzelle hat auch viele elektrochemische Eigenschaften wie eine Batterie, ist aber im Gegensatz zu einer Batterie ein kontinuierlicher Energiewandler, der chemische Energie in elektrische Energie umsetzen kann. Diese Arbeitsweise ähnelt dem Verbrennungsmotor. Angesichts der Gesamtenergiedichte und der Reichweite ist die Energieumwandlung einer Brennstoffzelle deutlich vorteilhafter als die einer Batterie, die für dieselbe Energiemenge viel größeren Bauraum und Masse benötigt. Aufgrund dieser Vorteile werden seit Ende des 20. Jahrhunderts Brennstoffzellenantriebsstränge für den Fahrzeugantrieb entwickelt. 2010 stellte Daimler in Zusammenarbeit mit der Firma Ballard ihre Serienfahrzeugflotte F-Cell B-Klasse vor. Die japanischen Autohersteller Honda und Toyota sowie der koreanische Autohersteller Hyundai beabsichtigen, ihre Brennstoffzellenfahrzeuge bis 2017 auf den europäischen Markt zu bringen. Toyota möchte schon 2015 seinen Mirai in Europa vermarkten ([Automobil-Industrie 2014]).

Die für Automobile bevorzugte Brennstoffzellenart ist die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle, umgangssprachlich auch Proton-Austausch-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) genannt. Das Arbeitsprinzip der PEM-Brennstoffzelle ist in Abb. 1.1 zu sehen. Typischerweise besteht eine PEM-Brennstoffzelle aus fünf Schichten, zwei Gaskanälen und einem Kühlmittelkanal (siehe Abb.1.2). Das Herzstück ist die Membran-Elektroden-Einheit, welche aus einer Anoden-Katalyseschicht (ACL), einer Kathoden-Katalyseschicht (CCL) und einer Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) besteht. In der Anoden-Katalyseschicht wird der Wasserstoff in Protonen und Elektronen aufgespalten. Die Protonen gelangen durch die Membran und werden mit Hilfe von Wassermolekülen in die Kathoden-Katalyseschicht transportiert. Die Elektronen dagegen können die Membran nicht passieren, gelangen aber durch einen äußeren Stromkreis zur Kathode. Auf diese Weise wird Strom für externe Lasten erzeugt. Auf der Kathodenseite verbindet sich Sauerstoff mit den Protonen und Elektronen, wodurch Wasser und Wärme entstehen. Die Gasdiffusionsschichten (GDL), die mit den Außenseiten der beiden Katalyseschichten verbunden sind, dienen der Homogenisierung der Gasverteilung vom Gaskanal bis zu den Reaktionsstellen in der Katalyseschicht. Gleichzeitig bieten sie Schutz für die MEA. Das Produktwasser und die Abwärme werden mit Hilfe der Kathodengasströmung und des Kühlmittels aus der Brennstoffzelle abtransportiert.

Die normale Arbeitstemperatur für heutige PEM-Brennstoffzellen liegt zwischen 60 °C - 90 °C,

was mit der thermischen Belastbarkeit der Polymer-Elektrolyt-Membran zusammenhängt. In diesem Temperaturbereich stellt eine PEM-Brennstoffzelle bei niedrigen Lasten und idealer Gaszuführung eine hohe Leistungsdichte zur Verfügung. Gleichzeitig ist der (theoretische) thermische Wirkungsgrad deutlich höher als bei Verbrennungskraftmaschinen, weil das Arbeitsprinzip nicht dem Carnot-Wirkungsgrad unterliegt.

Eine einzelne Brennstoffzelle liefert eine Nennleistung von ca. 200W. Für die Anwendung im Fahrzeug werden mehrere hundert Brennstoffzellen in Reihe geschaltet, um Leistungen zwischen 50 kW bis 100 kW zu erreichen. Die praktische Skalierbarkeit aufgrund der Kompaktheit des MEAs für verschiedene Leistungsklassen, die lautlose Betriebsweise sowie das Fehlen von Treibhausgas-Emissionen (außer Wasserdampf) führen dazu, dass die PEM-Brennstoffzelle gegenüber anderen Brennstoffzellenarten in der Autoindustrie favorisiert wird.

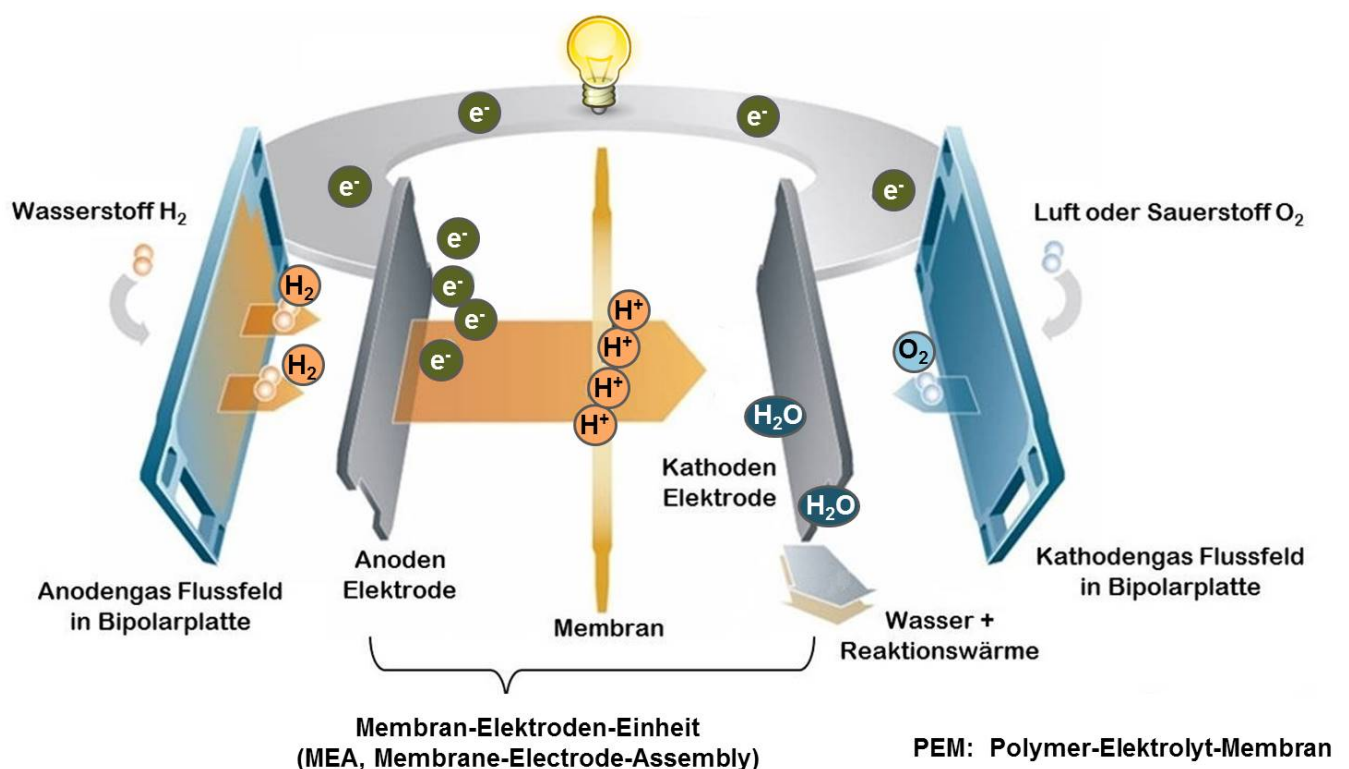


Abbildung 1.1: Arbeitsprinzip der Brennstoffzelle (bearbeitetes Bild nach [Chemie am Auto 2015])

Der Einsatz von PEM-Brennstoffzellen bedeutet einen Effizienzvorteil gegenüber Verbrennungsmotoren, führt allerdings auch zu erhöhten Kosten durch Wasserstoff- und Luftversorgung sowie Temperierungs-Subsysteme. Die eigentlich bevorzugte Betriebsweise von Brennstoffzellen ist nämlich die stationäre Anwendung, weil die katalytischen Materialien unter stationären Betriebsbedingungen generell weniger Degradation durch thermische oder elektrochemische Belastung aufweisen. Wenn sie in einer Fahrzeugumgebung eingesetzt werden, verlangt das eine Anpassung, die leicht zu erhöhten Kosten führen können. So bedingt die Abgabe von Abwärme bei niedrigen Temperaturen, die der Einsatz von PEM-Brennstoffzellen mit sich bringt, eine andere Konstruktion des Kühlkreislaufes im Fahrzeug als beim Einsatz eines Verbrennungsmotors. [Berger 2009] fand heraus, dass übliche Hauptkühlergeometrien für den Einsatz von Brennstoffzellen unterdimensioniert sind, so dass die Abwärme bei sehr

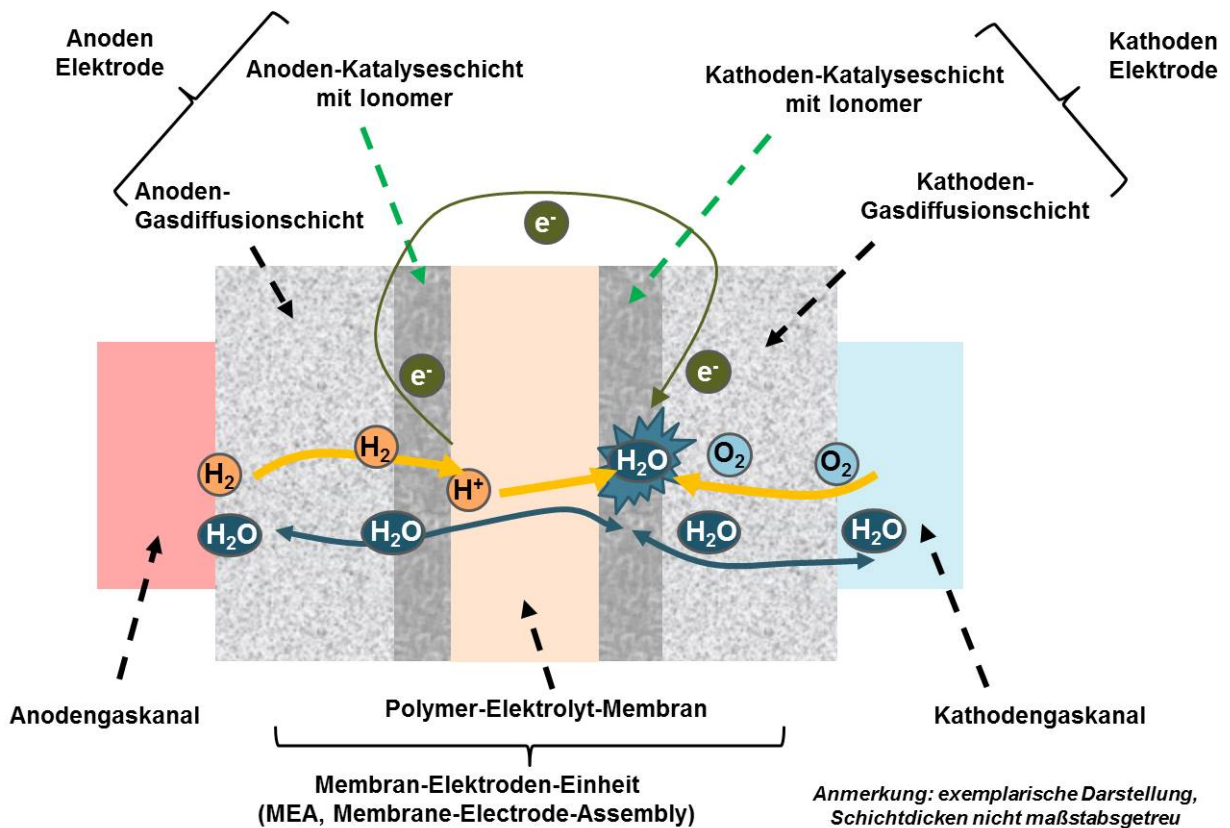


Abbildung 1.2: Funktionsschichten in der Membran-Elektroden-Einheit

hohen Umgebungstemperaturen und gleichzeitig niedrigen Betriebstemperaturen nicht effektiv abgegeben werden kann. Eine Auswertung der Effektivität und der Energieeffizienz von Betriebsstrategien könnten der Automobilindustrie neue Wege aufzeigen, weil deutlich werden würde, welche thermischen Potenziale, aber auch welche Grenzen die einzelnen Subsysteme im Gesamtfahrzeug besitzen. Ein Überblick über die wichtigsten thermischen Probleme in der Kühltechnik für Brennstoffzellenfahrzeuge ist in [Kandlikar et al. 2009] zu finden.

Die dynamischen Arbeitsbedingungen im Antriebsstrang eines Autos haben auch Auswirkungen auf die Lebensdauer einer Brennstoffzelle. In dem Review von [Pei und Chen 2014] werden wichtige Faktoren für die Lebensdauer von Brennstoffzellen in Fahrzeugen aufgelistet. Die Review gibt den Hinweis darauf, dass mangelndes Wassermanagement und verzögerte Gasversorgung unter einem dynamischen Lastwechsel gemeinsam zur deutlichen Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung führen werden. [Banerjee und Kandlikar 2015] weisen darauf hin, dass unter dynamischen Lastwechseln der Wassergehalt sehr schnell aus der Balance geraten kann, wenn das Wassermanagement den dynamischen Anforderung nicht angepasst ist. In solchen Fällen entsteht entweder zu viel auskondensiertes Wasser in der MEA oder sie trocknet stark aus.

1.2. Herausforderung im Kaltstart

Ein besonderer Aspekt des Wasser- und Thermomanagements bei PEM-Brennstoffzellen ist die Kondensation- bzw. Vereisungsproblematik, also das Kondensieren oder Einfrieren des entstandenen Wassers innerhalb der Brennstoffzellen unter sehr kalten Betriebstemperaturen. Dieses physikalische Phänomen taucht auf, wenn der Wasserdampf in der MEA oder der

Gasdiffusionsschicht über die Sättigungslinie steigt. Dann fängt er an, in den Poren oder Gaskanälen zu kondensieren und verringert dadurch die Gastransportwege sowie die aktive elektrochemische Reaktionsfläche. In diesem Fall kann die Brennstoffzelle nur geringe oder fast keine elektrische Energie generieren. Generell wird dieser Phasenwechseleffekt als das Zweiphasenverhalten in einer PEM-Brennstoffzelle bezeichnet. Es kann bei sehr niedrigen Umgebungstemperaturen und niedriger elektrischer Last häufig auftreten. Im Kaltstart kann der kondensierte Wasserdampf einfrieren und somit zusätzlich das Risiko bergen, durch seine Ausdehnung die MEA zu beschädigen. Gleichzeitig generiert eine Brennstoffzelle weniger Abwärme für die Aufheizphase als der Verbrennungsmotor, was die Warmlaufphase verzögert. Die Herausforderung im Kaltstart besteht darin, diese thermische Problematik zu vermeiden oder durch geschickte Betriebsweise zu umgehen. Die Kaltstarttauglichkeit zählt zu den extremsten dynamischen Bedingungen, die PEM-Brennstoffzellen in einem Fahrzeug erfüllen müssen.

Wichtige Kriterien für den Kaltstartbetrieb sind die Zeitdauer des Froststarts sowie der dafür benötigte Energieverbrauch. Die Zeitdauer des Froststarts ist insofern wichtig, als dass die Eisbildung in der Brennstoffzelle zu irreversiblen Schäden führen kann. Eingefrorenes Wasser dehnt sich aufgrund seiner anormalen Eigenschaft aus und führt so zu Deformationen innerhalb der MEA, was wiederum Durchbrüche des Membrans zur Folge haben kann ([Schmittinger und Vahidi 2008]). Das amerikanische Ministerium für Energie (US Department of Energy) fordert, dass Brennstoffzellensysteme 90% Nennleistung innerhalb 30s bei -20°C erreichen sollen ([DOE 2007]). Es gibt allerdings noch keine Standardisierung für den Kaltstart eines Brennstoffzellenstapels in der Automobilbranche. Der Grund liegt darin, dass der Leistungsabruf des Brennstoffzellenstapels mit der Hybrid Peripherie und den Betriebsstrategien im Energiemanagement zusammenhängt, wobei die Energie- und Leistungsdichte einer Batterie als Hilfsenergiequelle diesen Leistungsabruf beeinflusst. Nichtsdestotrotz sollten die Brennstoffzellen-Antriebssysteme eine stabile Kaltstartfähigkeit besitzen, die Ottomotoren bei -28°C und Dieselmotoren bei -24°C noch aufweisen können, um alltagstauglich und marktreif zu bleiben ([Schießwohl 2010]). Das führt zu der Fragestellung, inwiefern die Subsysteme (z.B. Gasversorgungssysteme, Kühlkreislauf, Leistungsregelung usw.) auf den Froststart und die Warmlaufphase reagieren sollten, und was sie in der Warmlaufphase beitragen könnten, um sowohl den erfolgreichen Froststart zu gewährleisten, wie auch den Energieverbrauch klein zu halten:

- Welche Kaltstartstrategie ist sowohl kostengünstig als auch effektiv?
- Wie viel Energie wird für den Froststart des Brennstoffzellenaggregats benötigt?
- Wie viel Zeit und wie viel Energie wird bis zur Betriebstemperatur benötigt?

Diese Fragen führen dazu, folgende Aspekte zu untersuchen:

- Analyse des Kaltstartverbrauchs unter einem Fahrzyklus.
- Identifikation der genannten Optimierungspunkte im thermischen System.

Um die Vereisungsproblematik unter dem Gefrierpunkt 0°C von den physikalischen Effekten über 0°C zu unterscheiden, wird in dieser Arbeit der Term **Froststart** für die Aufheizphase von der Starttemperatur unter 0°C bis $+5^{\circ}\text{C}$ definiert. Der Temperaturbereich von $+5^{\circ}\text{C}$ bis $+70^{\circ}\text{C}$ und eventuell höher wird als anschließende **Warmlaufphase** bezeichnet. Der Term **Kaltstartbetrieb** umfasst den gesamten Aufheizverlauf von der Starttemperatur bis zur normalen Betriebstemperatur von $+70^{\circ}\text{C}$.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick zum Stand der Wissenschaft zur Kaltstartforschung und zur Brennstoffzellenstapelmodellierung dargestellt.

1.3. Überblick über experimentelle Kaltstartuntersuchungen

1.3.1. Experimente zum Kaltstart

[Oszipok et al. 2006] fanden heraus, dass ein 6-Zellen Stapel mit geregelter Stromdichte (galvanostatische Methode) bei -10°C froststart fähig ist, jedoch zeigte diese Methode bei -20°C keine Wirkung. [Chako et al. 2008] erkannten, dass in einem bestimmten Stromdichtebereich eine Balance zwischen generierter Abwärme und Wasserproduktion festgestellt werden kann, während der Froststart erfolgreich sein würde. In den experimentellen Arbeiten von [Bégot et al. 2008],[Schießwohl et al. 2009],[Rea 2011] wurde ebenfalls gesehen, dass eine normale Betriebsweise des Brennstoffzellenstapels mit dem Fokus auf der Soll-Antriebsleistung, keinen erfolgreichen Froststart ermöglichen kann und die Wärmeerzeugung höhere Priorität haben sollte als die Stromerzeugung. Um den Energieverbrauch möglichst klein zu halten bzw. den Wasserstoff-Umsetzungsgrad zu maximieren, muss die Anforderung der Gasversorgung mitberücksichtigt werden.

In der Review von [Yu et al. 2012] wird ein Überblick über die Ursachen und Folgen von Leistungseinbußen nach häufigen Kaltstart- bzw. Abschaltzyklen gegeben sowie Vermeidungsstrategien zusammengefasst, wozu auch die Verwendung von neuartigen Katalysatorträgern gehört. Den Autoren zufolge reichen die neuen Materialien alleine nicht aus, um die Kohlenstoffoxidation, also die unerwünschte Oxidation und Alterung der Materialien der Katalysatorträger, vollständig zu verhindern. Es müssen daher spezielle Betriebsstrategien, auch unter Einbeziehung der Gaszufuhrregelung, entwickelt werden, um die Kaltstartproblematik zu optimieren.

Das sogenannte Purgen (dt. Spülung) im Abschaltvorgang bewirkt eine effektive Minderung des Vereisungsrisikos. [Kim et al. 2013] stellten ein neuartiges Spülverfahren vor, welches auf der Zugabe einer geringen Menge von Wasserstoff in das Kathodengas basiert. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Wasserstoff sehr effektiv die Entfernung des Restwassers in der Nähe der Katalysatorschicht bewirkt. [Alink et al. 2008] untersuchten mit zwei 6-Zellen-Stapel den Einfluss der Abtrocknung auf die Materialverschlechterung bei Temperaturen bis unter -40°C . Sie fanden heraus, dass die Materialverschlechterung in einem abgetrockneten Stapel relativ zu vernachlässigen ist. Im Gegensatz dazu zeigte ein nicht getrockneter Stapel einen signifikanten Leistungseinbruch: der Stapel konnte nach mehreren Abkühl- und Aufheizvorgängen nicht mehr die benötigte Leistung erbringen. Diese Studie impliziert, dass das Wasser vor dem Einfrieren zu entfernen ist, um Beschädigungen im Stapel zu vermeiden. In der Arbeit von [Rea 2011] wird eingehend das Kaltstartverhalten bis unter -25°C experimentell untersucht. Seine experimentellen Ergebnisse zeigen, dass das Abscheiden von Restwasser den Froststart bei noch tieferen Temperaturen ermöglichen würde.

Gasdiffusionsmedien mit verbesserter Wasserabscheidung können den Kaltstart optimieren. Jahrelange Materialforschungen in Gasdiffusionsschichten führten hierbei zu großen Fortschritten. [Hirakata et al. 2013] untersuchten den Einfluss von Porendurchmesser auf den Wasseraustrag und somit auch auf die Froststarttauglichkeit. Sie fanden heraus, dass durch ein geeignetes

Porendurchmesserfenster ein optimierter Feuchtigkeitsgrad nach dem Abschalten erzielt werden kann und somit die MEA für den nächsten Froststart noch besser vorkonditioniert ist.

1.3.2. Untersuchungen zur Mehrphasigkeit

Um die Potentiale zur Verbesserung des Kaltstarts finden und diese physikalisch sowie quantitativ beschreiben zu können, ist es wichtig, das mehrphasige Verhalten einer PEM-Brennstoffzelle zu verstehen. Als nennenswerte bekannte Wissenschaftler in diesen Bereich gelten Prof. Chao-Yang Wang und Prof. Matthew Mench (jetzt University of Tennessee) von der Pennsylvania State University, Prof. Xianguo Li von der University of Waterloo in Ontario sowie Prof. Xiaotao Bi und Prof. Haijiang Wang von der University of British Columbia in Vancouver/Kanada. Die Forschungsteams um Prof. Chao-Yang Wang, Prof. Matthew Mench und Prof. Xianguo Li beschäftigen sich v.a. mit der numerischen Seite des Problems (siehe [Pasaogullari und Wang 2004], [Wang 2004]). Die Review von [Jiao und Li 2010] beinhaltet sämtliche kritische Zweiphasen-Modelle für PEM-Brennstoffzellen, die bisher durch experimentelle Untersuchungen plausibilisiert wurden. Die aufgelisteten detaillierten Zweiphasen-strömungsmodelle in Minikanälen sind für Volume-of-Fluid oder Lattice-Boltzmann-Verfahren ausgelegt. Leider sind diese numerischen Methoden nach heutiger Computerrechnungsleistung für ein Stapelmodell mit mehr als 100 Einzelzellen nicht geeignet.

Prof. Xiaotao Bi und Prof. Haijiang Wang gehen die Problematik eher auf experimentelle Weise an. Das Forschungsteam von Prof. Xiaotao Bi führte in den vergangenen fünf Jahren zahlreiche Versuche in Minikanälen mit porösen Wänden durch, in denen sie die Druckverluste der Zweiphasenströmung maßen, um auf diese Weise nach neuen Beziehungen zwischen Druckabfall und Hysterese bei der Zweiphasenströmungen in einem Brennstoffzellenstapel zu suchen. Dazu wurde eine umfangreiche Review in [Anderson et al. 2010] publiziert.

Das Auftreten von zweiphasigen Situationen beeinflusst auch die Belastbarkeit der MEA. Den Forschungen von [Tang et al. 2006] zur Lebensdauer von Brennstoffzellen zufolge kann die hydrothermische Last, d.h. die starken Schwankungen von Temperatur und Wassergehalt, zu Rissen in der MEA führen. In der Froststartphase wird diese thermische Belastung noch deutlicher verstärkt, da ein größerer Temperaturgradient zur schnelleren Aufheizen benötigt wird.

1.3.3. Patente zur Kaltstartverbesserung

Einige vorgeschlagene Maßnahmen aus den oben genannten Forschungen wurden konkret für Brennstoffzellenaggregate in einem Fahrzeug umgesetzt. Diese Entwicklungen wurden überwiegend von Automobilherstellern und Zulieferern durchgeführt. Es gibt nur wenige wissenschaftliche Veröffentlichungen zum Thema Kaltstartfähigkeit, da hier ein ausgeprägter Wettbewerb vorherrscht. Hauptsächlich sind es Patente und Pressemitteilungen von den Herstellern, die auf diesem Gebiet zu finden sind: Hyundai erklärte, seine Brennstoffzellenfahrzeuge besäßen Kaltstartfähigkeiten bis -20°C und könnten innerhalb von 11s das Brennstoffzellenaggregat hochfahren ([Sung et al. 2011]). Die Volkswagen AG publizierte ein Patent über Metallhydridspeicher als Wärmespeicher für Kaltstartverbesserung ([Almkermann et al. 2008]). Im Patent US6887605 von [Herron 2005] wird ein Purgen-Verfahren der Firma IdaTech LLC vorgestellt. Das Patent von Denso ([Morishima et al. 2015]) behandelt die Wasserabscheidung in den Subsystemen nach der Abschaltung hinsichtlich einer besseren Vorkonditionierung. Daimler ([Nuessle 2009]) und GM ([Kirklin et al. 2012]) patentierten jeweils eine Methode, worin der Kompressor als Lastsenke zur Unterstützung im Kaltstart verwendet

wird.

Wie man sieht, werden in diesen Patenten Kaltstartmaßnahmen in unterschiedlichen Subsystemen eingesetzt. Diese Patente können allerdings keine wissenschaftlichen Aussagen über Optimierungsfelder geben. Wissenschaftliche Veröffentlichungen zu experimentellen Ergebnissen, die einen kompletten Antriebsstrang behandeln und eine Übersicht des Energieverbrauchs darstellen gibt es jedoch kaum. Die Schwierigkeiten bei solchen experimentellen Versuchen liegen in der großen Dimension der Gasversorgung sowie der benötigten Klimakammer für einen Brennstoffzellenstapel mit über 50 kW Nennleistung. Die Voraussetzungen für wissenschaftliche Forschungseinrichtungen, die für eine gründliche Untersuchung dieser Dimensionen notwendig wären, sind häufig sowohl technisch als auch finanziell zu aufwendig. Ein weiterer Aspekt bei der Untersuchung von Systemverhalten ist die Frage nach einer geeigneten Leistungsauslegung zwischen dem Brennstoffzellenstapel und einem Batteriemodul, welches z.B. in einem Vollhybrid als Hilfsenergiequelle benötigt wird. Aufgrund der komplexen Systemstruktur ist eine detaillierte Messung in einem Brennstoffzellenaggregat kaum durchzuführen.

Um die thermischen Fragenstellungen auf der Antriebsstrangebene trotzdem beantworten zu können, greift die heutige Forschung und Entwicklung auf computergestützte Modellierungs- und Simulationswerkzeuge zurück. Auf diese Weise kann das Verhalten einzelner Komponenten mit einer akzeptablen Modellabweichung nachgerechnet und anschließend die Interaktion zwischen Subsystemen simulativ dargestellt werden. Aus solchen Modellierungs- und Simulationsstudien können Optimierungsrichtungen bestimmt werden. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über vorhandene Modellierungsmethoden.

1.4. Überblick der Kaltstartmodellierung

In der Review [Siegel 2008] werden Brennstoffzellenmodelle, die vor dem Jahre 2008 veröffentlicht wurden, in unterschiedliche Modellierungsgrade kategorisiert. Der Autor unterteilt sie, entsprechend ihrer Detaillierungstiefe, allgemein in 3D-, 1D- oder 0D-Modelle. Dabei unterscheiden sich die Untersuchungsziele, je nach Modellierungsgrad.

1.4.1. 3D-Brennstoffzellenmodelle

3D-Brennstoffzellenmodelle, kombiniert mit Computational-Fluid-Dynamics-Lösern, werden oft benutzt, um detaillierte physikalische Effekte in den Gaskanälen und porösen Medien der Brennstoffzelle zu verstehen. 3D-Modelle kommen als Ergänzung zur Labormessung insbesondere dann zum Einsatz, wenn es um die Suche nach geeigneter Materialauswahl und Materialstruktur geht. [Maggio et al. 1996] formulieren ein 3D-Stapelmodell mithilfe der Finite-Differenzen-Methode, das sehr ausführlich die thermischen Eigenschaften beschreibt. Es ist in der Lage, longitudinale und axiale Temperaturprofile im Stapel darzustellen.

Für die Untersuchung von Eisbildungs- und Auftaumechanismen wurden vorübergehend Einzelbrennstoffzellen-CFD-Modelle verwendet. Die Forschungsgruppe von Prof. Chao-Yang Wang veröffentlichte zu den Kaltstartphänomenen in Einzelbrennstoffzellen zahlreiche Publikationen wie [Tajiri et al. 2007], [Jiang et al. 2007]. In diesen Publikationen fokussierten die Autoren die Eisbildung und die Schmelzvorgänge im Inneren der Katalyseschicht und in der Gasdiffusionsschicht. Sie entwickelten Triple-Phasen-Wassergehaltmodelle, um den Übergang zwischen dem Startup unter dem Gefrierpunkt bis zum Erreichen von 0 °C erklären zu können.

Meng veröffentlichte einige Beiträge zur Modellierung des PEMFC-Kaltstartverhaltens, z.B. [Meng 2008], [Meng und Ruan 2011]. [Jo et al. 2015] modellierten den Kaltstartvorgang in einer 3D-Einzelbrennstoffzelle mit echtem Geometrie-Maßstab. Um die Rechenlaufzeit für derart große 3D-Modelle mit Millionen von Gitterpunkten zu reduzieren, wurde der Modellcode für paralleles Rechnen umgeschrieben. [Guo et al. 2013] veröffentlichten eine 3D-Simulationsstudie mit einer katalytischen Verbrennung auf der Anodenseite, unter Zuführung von Sauerstoff. Es stellte sich heraus, dass mithilfe der Unterstützung der katalytischen Reaktion ein erfolgreicher Kaltstart bei -20°C erreicht werden kann.

Diese Modellierungsarbeiten mit Einzelbrennstoffzellen bilden die Grundlage für das Verständnis der Mechanismen während des Kaltstarts. Die entwickelten mathematischen Modelle und Modellannahmen können allerdings nicht direkt auf Stapelmodelle übertragen werden, weil die Löser für 3D-CFD-Modelle und für 0D-Systemmodelle komplett verschieden sind. Der Einsatz von CFD-Codes wie ANSYS Fluent, ANSYS CFX, Star-CD ist im Vergleich mit Matlab/Simulink deutlich zeitintensiver und daher nicht für die Entwicklung von Thermomanagement- und Hybridstrategien geeignet. Hier muss die 0D- bzw. die 1D-Werkzeugkette zum Einsatz kommen. Die aus CFD resultierenden Erkenntnisse sollten für die Systemsimulationen grober formuliert werden.

1.4.2. Stapelmodellierung für die Gesamtfahrzeugsimulation

In der Stapelmodellierung wird oft das Rührkessel-Modellierungsprinzip angewendet (vergleichbar mit dem englischen Lumped Modell), bei dem das thermische Verhalten mit nur einer einzigen Masse beschrieben wird. Mit Hilfe des Rührkessel-Prinzips wurden in einer frühen Forschungsphase die elektrochemischen, sowie die Wärme- und die Stofftransporteigenschaften der PEM-Brennstoffzelle erforscht ([Springer et al. 1991], [Bernardi und Verbrugge 1991]). In diesen analytischen Modellen wird der Stofftransport in der Gasdiffusionsschicht für einen hundertprozentigen Befeuchtungsfall vereinfacht.

Basierend auf diesen Modellen wurden weitere Untersuchungen für Gesamtfahrzeugsimulationen durchgeführt. In der Studie von [Sundaresan 2004] wird ein Brennstoffzellenstapel vorgestellt, mit dem die Autorin den Froststart des Brennstoffzellenaggregats simuliert. Das 0D-Stapelmodell ist mit dem Kühlkreislauf gekoppelt und zeigt die Wirkung der Endplattenheizung. Die Studie betont, dass innere Heizverfahren deutlich effektiver seien und der normale Betrieb des Brennstoffzellenstapels erst über 0°C starten sollte. Allerdings untersucht die Arbeit nicht den Energieverbrauch während der anschließenden Fahrt. Das Modell lässt auch die Zweiphasenströmung außer Acht. [Shan und Choe 2006], [Shan 2006] berücksichtigen in ihrem Matlab-Stapelmodell die Eisschmelze sowie die Verdampfung oder Kondensation. Sie berechnen die flüssige Wassermenge innerhalb der Gasdiffusionschicht im Aufheizfall, allerdings oberhalb der 0°C Grenze (ab 25°C). Flüssiges Wasser entlang des Kanals wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Khandelwal präsentiert ein Stapelmodell für Kaltstartuntersuchungen mit Phasenwechsel des Eises ([Khandelwal et al. 2007], [Khandelwal 2009]). Es wird eine Parameterstudie durchgeführt, um den Einfluss der thermischen Masse jedes Stapelkomponenten auf die Temperaturverteilung zu untersuchen. Allerdings besitzt das Modell die Einschränkung, dass nur mit einphasiger Gasströmung bis 25°C gerechnet wird. Khandelwals Ergebnisse zeigen, dass 20 Zellen ausreichend sind, um eine experimentell erfasste Temperaturverteilung in einem Stapel mit 100 Zellen rechnerisch nachzusimulieren. In der Dissertation von [Schießwohl 2010] wird ein Stapelmodell von [Mangold et al. 2011] verwendet, welches auch das Auftauen von Eis berücksichtigt. Die thermischen und elektrochemischen Wirkungsgrade des Modells nach

[Mangold et al. 2011] werden allerdings mit Messwerten interpoliert. Die Studien zeigen, dass die 0D-Rührkesselmodelle den Nachteil besitzen, dass sie das Zweiphasenverhalten innerhalb des Stapels nicht abbilden können, weil zur physikalischen Beschreibung eines Zweiphasenverhaltens, insbesondere der Zweiphasenströmung, eine Diskretisierung der Volumen nötig ist.

Es gibt auch einige umfassende Forschungen an einem vollständigen Brennstoffzellensystem, wobei die Peripherieauslegung und die relevanten dynamischen Wechselwirkungen zwischen dem Brennstoffzellenstapel und den Systemkomponenten Kern der Untersuchung sind. [Zhang et al. 2014] präsentiert ein hierarchisches Modellierungsverfahren für die Bewertung und Beurteilung der Anwendbarkeit von Subsystemkomponenten in einem Brennstoffzellenaggregat. Ein hierarchisches Modell mit einem sogenannten Dual-Layer-Kriterium wird vorgestellt, welches über 9 Performancepunkte (wie elektr. Leistung, Sicherheit, Kosten usw.) und 18 Gewichtungspunkte verfügt. Die Gewichtungspunkte ermöglichen eine quantitative Bewertung der Performancepunkte. Eine derartig umfassende Untersuchung wie [Zhang et al. 2014] ist mit CFD-Techniken nicht durchführbar. Andererseits kann die Vereinfachung von Zhang et al. den thermischen Verlauf in einem Fahrzyklus nicht nachbilden. Die Ergebnisse beinhalten daher nur eingeschränkte Aussagen über das Wärme- und Thermomanagement.

1.4.3. Trend in der physikalischen Modellierung

Es herrscht ein noch relativ großer Gegensatz zwischen den detaillierten Einzelbrennstoffzellenmodellen und bisher publizierten rudimentären Stapelmodellen für die Gesamtfahrzeugsimulation, vor allem in Bezug auf die Beschreibung des Zweiphasenverhaltens im Brennstoffzellenstapel und die Wirkung oder Einschränkung der Subsysteme im Kaltstart. In Bezug auf die Konzeption der Komponentenbauteile ist die 3D-CFD-Simulation ein geeignetes Werkzeug. Um allerdings den Energieverbrauch im Fahrbetrieb mit den entsprechend auftretenden Umschaltvorgängen in den Steuergeräten zu bewerten, kann nur eine mit sehr guten physikalischen Modellen ausgestattete 1D-Simulation angewandt werden ([Bargende 2014]). Ein Modellierungsansatz, der beide Aspekte verbinden kann, könnte diesen Gegensatz auflösen.

Soweit dem Autor bekannt ist, gibt es in der Literatur bisher kein geeignetes Stapelmodell für die Gesamtfahrzeugsimulation, worin sowohl die Gasdiffusionschicht und die Zweiphasenströmung in den Gaskanälen als auch die Mengenstromverteilung erfasst wird. Die in Matlab oder VHDL-Sprachen entwickelten Rührkesselmodelle wie [Gao et al. 2009] sind gut geeignet für die Konzeptionierung von Regelungsalgorithmen, ermöglichen aber im Gegensatz zu den CFD-Modellen nur einen deutlich niedrigeren Detaillierungsgrad. Ein Nachteil der eingesetzten Modellierungssprachen für diese Systemmodellierung ist die kausale Signalflussrichtung. Dadurch bedingt ist die physikalische Beschreibung und der Berechnungsvorgang von multiphysikalischen Mechanismen numerisch sehr aufwendig. Solche Systemmodelle (z.B. unter Matlab Simulink) besitzen außerdem weder die Flexibilität noch die Diskretisierung bzw. Ortsauflösung.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, werden seit einigen Jahren Modellierungsprogramme wie AMESim, Dymola usw. eingesetzt, die den sogenannten Model-based System Development Prozess vereinfachen. In der Arbeit von [Hanke et al. 2005] wird ein modulares Modellierungsverfahren verwendet, wobei ein Brennstoffzellensystem auf mehreren hierarchischen Ebenen in elementare Einheiten zerlegt wird. Das eingesetzte Modellierungswerkzeug Promot und die Simulationsumgebung DIVA sind allerdings eher für die chemische Verfahrenstechnik als für Automobilantriebssysteme entwickelt worden. Die Sprache Modelica dagegen ist aufgrund ihrer Flexibilität zu einer bevorzugten Modellierungssprache in der Automobilindustrie geworden.

[Haupt 2013] zeigt in seiner Dissertation, dass Modelica für die Bewertung von Antriebs- und Wärmemanagementkonzepten sehr praktische Vorteile gegenüber signalflussbasierten Modellierungssprachen aufweist, weil komplexe physikalische Vorgänge mit Modelica gleichungsbasiert beschrieben werden können. Zum Beispiel verwenden [Philipps et al. 2006] diese Modellierungssprache für die simulative Untersuchung eines Brennstoffzellenstapels und seines Kathodengas-Subsystems. Brennstoffzellenmodelle in der Modelica-Sprache gibt es schon in den Arbeiten von [Davies 2009] und [Rubio et al. 2006]. Die Modelica-Modellbibliothek von Davis ermöglicht dynamische Modellierungsfunktionen, eine übersichtliche Darstellung der physikalischen Konfigurationen sowie einstellbare Treue und flexible Schnittstellen. Allerdings sind diese Brennstoffzellen-Modelle stark auf die elektrochemischen Eigenschaften fokussiert. Das thermische und energetische Verhalten auf Systemebene wird dagegen mit solchen Modellen nicht erfasst.

1.5. Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, eine verbindende Brücke zwischen wichtigen Transportphänomenen in der Brennstoffzelle, der Verschaltung der Subsysteme, dem Einfluss des Energiemanagements im Fahrzeugbetrieb und der statistische Verbrauchsanalyse aufzubauen. Das Ziel dieser Dissertation ist die Identifizierung von Optimierungsmöglichkeiten von Thermomanagementmaßnahmen für den Brennstoffzellenantriebsstrang im Kaltstartbetrieb. Die Dissertation soll das Verständnis des Zusammenhangs zwischen den makroskopischen Gesamtenergieeffizienz und den mikroskopischen, physikalischen Effekten ermöglichen. Dazu müssen folgende Teilziele erreicht werden:

1. Die physikalischen Effekte während des Kaltstartbetriebs - im Brennstoffzellenstapel sowie im Peripheriesystem inklusive des Antriebsstrangs - werden beschrieben und zu einem Gesamtfahrzeugmodell zusammengesetzt.
2. Für die Kaltstartsimation werden unterschiedliche Maßnahmen zum Aufheizen des Brennstoffzellenstapels in einer transienten Fahrzyklussimulation bewertet.
3. Die Verlustmechanismen der einzelnen Komponenten in der Fahrzyklussimulation werden strukturiert exergetisch analysiert und bewertet.
4. Für den Kaltstartbetrieb des Brennstoffzellenfahrzeugs werden Optimierungsvorschläge für Komponenten und für das ganzzeitliche Thermomanagement erarbeitet.

1.6. Aufbau der Arbeit

Die Kaltstartverbrauchsanalyse wird an einem beispielhaften Brennstoffzellenantriebsstrangmodell mit Maßnahmen nach dem heutigen Stand der Technik durchgeführt. Die Analyse lässt sich in eine Modellierungsaufgabe und eine anschließende Simulationsaufgabe unterteilen:

1. Die Modellierungsaufgabe ist die transportbasierte Beschreibung der physikalischen Phänomene in einem Brennstoffzellenstapel unter Kaltstartbetriebsbedingung. Die Beschreibung des Zweiphasenverhaltens, welche durch eine skalierbare 2D-Ortsauflösung ermöglicht wird, ist hierbei ein wichtiger Aspekt.

- In Kapitel 2 werden zunächst das Arbeitsprinzip der Brennstoffzelle und die Zweiphasigkeit, z.B. Kondensations- und Vereisungseffekte unter kalten Betriebstemperaturen, Zweiphasenströmung usw. erklärt. Weiterhin werden verschiedene Kaltstartmaßnahmen für den Brennstoffzellenstapel vorgestellt und diskutiert.
 - In Kapitel 3 wird die programmiertechnische Umsetzung der physikalischen Bilanzen und Transportgrößen mit Hilfe von Ersatzschaltbildern beschrieben. Das Konzept der skalierbaren 2D-Ortsauflösung wird erklärt.
 - In Kapitel 4 wird das Brennstoffzellenstapelmodell mit Hilfe von Messdaten validiert.
2. Die Simulationsaufgabe ist die Bewertung einer effektiv tauglichen Froststartmaßnahme und zusätzlicher Thermomanagementmaßnahmen des Antriebsstrangs hinsichtlich ihrer Energieeffizienz.
- In Kapitel 5 wird das Brennstoffzellenstapelmodell in ein Gesamtfahrzeugmodell integriert. Die Subsysteme wie die Gasversorgungssysteme, die Kühlsysteme, Zusatzverbraucher, Batteriemodul und der Heizungsbedarf werden vorgestellt.
 - In Kapitel 6 werden Kaltstartsimulationen durchgeführt und dabei der Verbrauch analysiert. Die Exergieflussanalyse wird eingeführt, um die irreversiblen Verluste während des Kaltstartbetriebs quantitativ bewerten und die wichtigsten Optimierungspunkte erkennen zu können.
 - In Kapitel 7 erfolgt eine Zusammenfassung der Erkenntnisse.

2. Mehrphasiges Verhalten in der Brennstoffzelle

2.1. Aufbau und Grundlagen der Brennstoffzelle

Wie bereits in Kapitel 1.1 erklärt, besteht eine einzelne Brennstoffzelle aus mehreren wichtigen Schichten, die miteinander thermisch und elektrisch verknüpft sind. Der Querschnitt in einer Brennstoffzelle wird in Abb. 2.1 gezeigt. Die wichtigsten Komponenten einer Brennstoffzelle sind die MEA, die Gasdiffusionsschichten und die Bipolarplatte mit ihren drei Kanälen für den Brennstoff, das Oxidationsmittel und die Kühlmittelversorgung. Die MEA und die Gasdiffusionsschichten sind üblicherweise in einer kompakten Form miteinander verklebt, sodass die MEA stets gut abgedichtet ist. Wasserstoff wird von der Anodenseite zugeführt und in

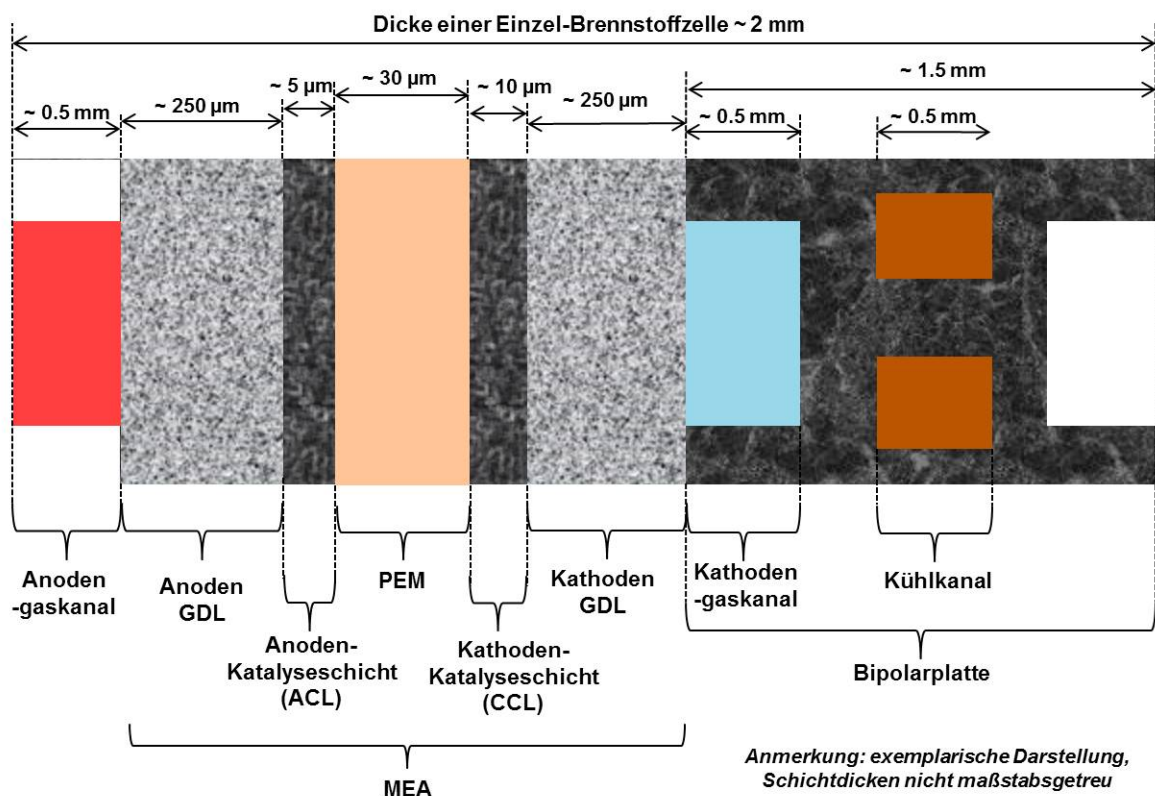
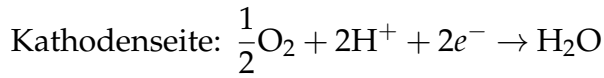
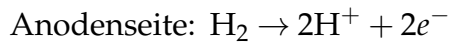


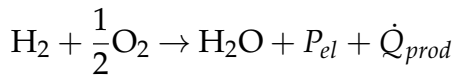
Abbildung 2.1: Querschnitt innerhalb einer Brennstoffzelle

der Anodenkatalyseschicht gespalten. In der Membranschicht verbindet sich ein H^+ Proton mit H_2O -Molekülen und kann anschließend durch Diffusion oder Elektroosmose auf die Kathodenseite transportiert werden. Das auf der Anodenseite abgespaltene Elektron e^- gelangt auf die Kathodenseite, indem es über einen äußeren elektrischen Stromkreis fließt. Auf der Kathodenseite verbinden sich O_2 , H^+ und e^- zu Produktwasser H_2O . Die Anoden- und die

Kathoden-Halbzell-Reaktion lauten jeweils wie folgt:



Die gesamte elektrochemische Reaktion beider Seiten ist eine exothermische Reaktion, das heißt, während der Entstehung elektrischer Energie wird gleichzeitig Abwärme produziert:



Ein Teil dieser Abwärme hängt mit der Entropieänderung zusammen. Würde die Reaktion in umgekehrter Richtung verlaufen, wie z.B. bei der Wasserspaltung durch Elektrolyse, dann wäre die chemische Reaktion endothermisch. Ein weiterer Teil der Abwärme beruht auf der Irreversibilität in der Stromerzeugung. Er entsteht, sobald die Reaktion aus dem Gleichgewicht gerät und mehr Strom produziert wird. Diese Abwärme setzt sich aus kinetischen Überspannungsverlusten und ohmschen Verlusten zusammen. Sie ist während der normalen Betriebsweise unerwünscht, da sie zu einer Verschlechterung des Systemwirkungsgrads führt. Im Sinne einer Selbstaufheizung hat sie jedoch positiven Einfluss auf den schnellen Kaltstart. Um die Entstehung der Wärme und den Einfluss auf das Wassermanagement zu verstehen, werden im Folgenden die elektrochemischen und physikalischen Grundlagen erklärt.

Theoretische Zellspannung

Die theoretische obere Heizwertspannung U_{HHV} (HHV steht für higher heat value, also oberer Heizwert oder Brennwert) einer Brennstoffzelle liegt ungefähr bei 1.48V, wobei die thermodynamische reversible, theoretische Leerlaufspannung U_{OCV}^0 (Open-Circuit-Voltage) bei ca. 1.23V liegt. Dieser Wert ergibt sich durch das thermodynamische Gleichgewicht, in dem die mol-spezifische freie Enthalpie $\Delta g_{react,mol}^0$ aus der elektrochemischen Reaktion in elektrische Arbeit umgewandelt wird:

$$U_{OCV}^0 = -\frac{\Delta g_{react,mol}^0}{n \cdot F} \quad (2.1)$$

$$\Delta G_{react}^0 = \Delta H_{react}^0 - T_{CL} \cdot \Delta S_{react}^0 \quad (2.2)$$

ΔG_{react}^0 ist die freie Enthalpie in J kg^{-1} , wobei die Energie auf die zugeführte Wasserstoffmenge in kg verrechnet wird. Die gesamte Reaktionsenthalpie der Brennstoffzelle ΔH_{react} und Reaktions-entropie ΔS_{react} lassen sich durch die Bildungsenthalpien und -entropien aus der elektrochemischen Reaktion darstellen:

$$\Delta h_{react,mol}^0 = \Delta h_{\text{H}_2,mol}^0 + 0.5 \cdot \Delta h_{\text{O}_2,mol}^0 - \Delta h_{\text{H}_2\text{O},l,mol}^0 \quad (2.3)$$

$$\Delta s_{react,mol}^0 = \Delta s_{\text{H}_2,mol}^0 + 0.5 \cdot \Delta s_{\text{O}_2,mol}^0 - \Delta s_{\text{H}_2\text{O},l,mol}^0 \quad (2.4)$$

$$\Delta H_{react}^0 = \Delta h_{react,mol}^0 \cdot M_{\text{H}_2} \quad (2.5)$$

$$\Delta S_{react}^0 = \Delta s_{react,mol}^0 \cdot M_{\text{H}_2} \quad (2.6)$$

[Lampinen und Fomino 1993] geben eine übersichtliche Beschreibung der Reaktionsenthalpie und -entropie in elektrochemischen Reaktionen. $\Delta h_{H_2O,l,mol}^0$ und $\Delta s_{H_2O,l,mol}^0$ sind in dem Fall durch den oberen Heizwert der Brennstoffzelle gegeben, weil das produzierte Wasser in einer gelösten Form generiert wird und dessen Phasenwechselenthalpie höher ist als die des flüssigen Wassers (dieser Teil wird in Kapitel 2.2.1 genauer erklärt).

Berücksichtigt man die Stoffzufuhr für diese elektrochemische Reaktion, so ist U_{OCV}^0 stark von der Konzentration der Edukte und Produkte an der jeweiligen Katalyseschicht abhängig. Die Potentiale auf der Anoden- und Kathodenseite bilden in der Differenz die Leerlaufspannung U_{OCV}^0 :

$$U_{OCV}^0 = \phi_{Ca}^0 - \phi_{An}^0 \quad (2.7)$$

Die Nernstgleichung gibt den Einfluss der Konzentrationen der Edukte und Produkten auf die Spannung wieder. Das elektrische Potential auf der Anodenseite steht in Abhängigkeit zu den Konzentrationen der Edukte und Produkten in folgender Form:

$$\phi_{An}^0 = U_{An,OCV}^0 + \frac{R \cdot T_{ACL}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{e^-}^2}{a_{H_2}}\right) \quad (2.8)$$

$U_{An,OCV}^0$ ist die offene Spannung für das $H_2|H^+$ Potential unter Referenzbedingung und wird üblicherweise willkürlich auf 0.0 V gesetzt. a_{H_2} ist hier die chemische Aktivität des Eduktes Wasserstoff in der anodischen Oxidationsreaktion. Üblicherweise wird diese Größe durch das Verhältnis zwischen tatsächlichem Wasserstoffpartialdruck und einem Referenzdruck $p_{H_2}^0$ dargestellt.

$$a_{H_2} = \frac{p_{H_2,ACL}}{p_{H_2}^0} \quad (2.9)$$

Die Aktivität von H^+ und e^- wird üblicherweise auf 1 gesetzt, weil diese Produkte sowohl im Referenzfall als auch im Realfall immer im gelösten Zustand vorkommen. Auf ähnliche Weise gilt für die Kathodenseite:

$$\phi_{Ca}^0 = U_{Ca,OCV}^0 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T_{CCL} - T_{ref}) + \frac{R \cdot T_{CCL}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_O^{0.5}}{a_{H^+} \cdot a_{e^-}}\right) \quad (2.10)$$

wobei hier $0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T_{CCL} - T_{ref})$ den empirischen Einfluss der Temperatur auf die Entropieänderung ΔS_{react} darstellt, weil der theoretische Wert 1.23 V auf $T_{ref} = 298.15 \text{ K}$ und $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ Atmosphärendruck bezogen ist ([Amphlett et al. 1995]). Außerdem liegt in der Realität aufgrund einer ganzen Kettenreihe von kleineren Bindungsreaktionsschritten an der kathodischen Katalyseschicht ein Mischpotenzial vor, welches typischerweise Leerlaufspannungen mit einem Wert von 1.0 V anstatt 1.23 V erreicht (Wie bei einem chemischen Verbrennungsprozess, erfolgt die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff an einer Katalyseoberfläche üblicherweise durch mehrere Schritte). Der letzte logarithmische Term kann ersetzt werden durch

$$\frac{a_O^{0.5}}{a_{H^+} \cdot a_{e^-}} = \sqrt{\frac{p_{O_2,CCL}}{p_{O_2}^0}} \quad (2.11)$$

Wenn $p_{H_2}^0$ und $p_{O_2}^0$ die Referenzdrücke sind (sie entsprechen normalerweise $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$),

und die Anoden-Katalyseschicht und Kathoden-Katalyseschicht als individuelle thermische Masse separat betrachtet werden, so kann die gesamte Leerlaufspannung auf folgende Weise beschrieben werden:

$$U_{OCV}^0 = U_{Ca,OCV}^0 - U_{An,OCV}^0 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T_{CCL} - 298.15) + \frac{R \cdot T_{ACL}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2,ACL}}{p_{H_2}^0}\right) + \frac{R \cdot T_{CCL}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\sqrt{\frac{p_{O_2,CCL}}{p_{O_2}^0}}\right) \quad (2.12)$$

2.1.1. Überspannungen in der Brennstoffzelle

Die theoretische Zellspannung und der thermischer Wirkungsgrad über 80% liegen jedoch nur vor, wenn eine sehr geringe Anzahl von Elektronen über einen externen Stromkreis fließt. In diesem Gleichgewichtsfall würde eine Brennstoffzelle keine nennenswerte technische Arbeit leisten können. Bei größeren Stromdichten würde die Zellspannung aufgrund von Verlustmechanismen weiter abfallen. Der Verlauf der Zellspannung mit steigender Stromdichte wird als Polarisationskurve oder umgangssprachlich auch U-I-Kennlinie bezeichnet. Eine exemplarische Polarisationskurve ist in Abb. 2.2 zu sehen. Die Spannungsverluste werden auch Überspannungen genannt. In dem kleineren Stromdichtebereich sieht man einen logarithmischen Spannungsfall, der mit dem Ladungsdurchtritt verbunden ist: In dieser Phase muss eine Potentialdifferenz aufgebracht werden, damit Elektronen aus der Gleichgewichtsphase gebracht werden und somit schneller fließen können. Dieser Vorgang hängt stark von der Struktur des Katalysators und den elektrochemischen Teilprozessen ab, daher wird diese Phase auch kinetische Überspannung genannt. Anschließend fällt die Spannung mit weiter steigendem Stromfluss nahezu linear ab, weil der maßgebliche Verlusteffekt in diesem Bereich durch die ohmschen Verluste der Elektronen und Protonen gegeben ist. Diese Phase wird als ohmscher Bereich der Polarisationskurve bezeichnet. Nimmt die Stromdichte weiter zu bis zu einer bestimmten Konzentrationsgrenze, bei der der Produktanteil an der Reaktionsstelle zu groß wird und nicht rechtzeitig abtransportiert werden kann und die Reaktanden Konzentrationen aufgrund zu geringer Diffusion nicht mehr aufrecht erhalten werden können, so bricht ab dieser Konzentrationsgrenze die elektrische Spannung ein.

a) Kinetische Überspannung

Die Abweichungen vom jeweiligen Gleichgewichtspotenzial werden als Galvani-Potentialdifferenz ([Wöhr 2000]) bezeichnet. Im Moment des Ladungsdurchtritts während der elektrochemischen Reaktion spielen die Teilreaktionen eine sehr wichtige Rolle. Die Anzahl der durchtretenden Elektronen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt haben einen direkten Einfluss auf die Galvani-Potentialdifferenz.

Im Gleichgewichtszustand sind die in der elektrochemischen Reaktion entgegengesetzt gerichteten elektrischen Ströme durch die Oxidations- und Reduktionsreaktion gleich groß, daher ist auch die effektive Stromdichte nach außen gleich Null. Wird das dynamische Gleichgewicht gestört, beschleunigt sich an der Kathode die Reduktionsreaktion, während gleichzeitig die Oxidationsreaktion gehemmt wird. Die Durchtrittsreaktion auf der Anodenseite entspricht dem Elektronenübergang von der Elektrode zu den Elektrolyten, der durch ein positives Potentialdifferenz $\Delta\phi$ verlangsamt wird. Die freie Aktivierungsenthalpie der Reduktionsreaktion wird in diesem Fall zunehmen. Auf der Kathodenseite geschieht das Gegenteil. Hier entspricht die Durchtrittsreaktion der Oxidation dem Elektronenübergang vom Elektrolyten in die Elektrode.

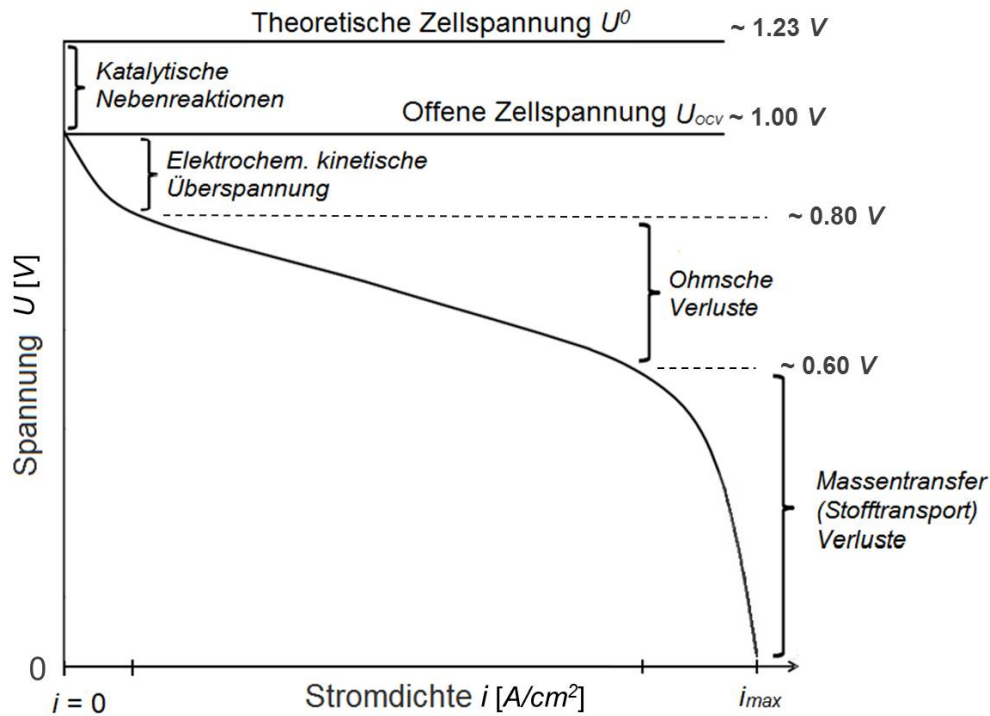


Abbildung 2.2: Exemplarischer Verlauf einer Polarisationskurve einer PEM-Brennstoffzelle (oder auch U-I Linie genannt)

Sie wird durch eine positivere Potenzialdifferenz beschleunigt. In diesem Fall nimmt die freie Aktivierungsenthalpie ab. Für beide Katalyseschichtseiten gilt:

$$\phi_{An} - \phi_{An}^0 = \eta_{act,An} \quad (2.13)$$

$$\phi_{Ca} - \phi_{Ca}^0 = \eta_{act,Ca} \quad (2.14)$$

Erst bei ϕ_{An} und ϕ_{Ca} erhält man eine effektive Stromdichte, die nach außen fließt. Die Beziehung zwischen den Teilstromdichten in der Oxidations- und Reduktionsreaktion wird auch als Butler-Volmer-Gleichung bezeichnet. Die Summe der Durchtrittsströmdichten in der Oxidationsreaktion und der Reduktionsreaktion ergeben die Nettostromdichte in der Elektrode. Im unbelasteten Zustand (im elektrochemischen Gleichgewicht) ist diese gleich Null, das heißt, die beiden entgegengerichteten Teilstromdichten sind gleich groß. Der Betrag dieser Größe wird als Austauschstromdichte i^0 bezeichnet. Bei höherer Durchtrittsladung, abweichend vom Gleichgewicht, resultiert eine Potentialdifferenz vom Gleichgewichtswert. Dies ist die kinetische Überspannung. Für kinetische Durchtrittsströmdichten gilt die Butler-Volmer-Beziehung:

$$I_{kin,An} = V_{ACL} \cdot a_{An} \cdot (1 - s_{ACL}) \cdot i_{An}^0 \cdot \left(\frac{p_{H_2,ACL}}{p_{H_2}^0} \cdot \frac{T^0}{T_{ACL}} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta E_{An}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ACL}} - \frac{1}{T^0} \right)} \cdot \left(e^{\frac{(2 \cdot \alpha_{An,Forw} \cdot F \cdot \eta_{act,An})}{R \cdot T_{ACL}}} - e^{\frac{(-2 \cdot \alpha_{An,Back} \cdot F \cdot \eta_{act,An})}{R \cdot T_{ACL}}} \right) \quad (2.15)$$

wobei $\alpha_{An,Back}$ und $\alpha_{An,Forw}$ für den Durchtrittsbeiwert der anodischen Reaktion gelten. Sie beschreiben, ob der entscheidende Reaktionsschritt die Reaktion in die positive oder negative Richtung führt. s_{ACL} ist der sogenannte Flüssigwasser-Sättigungsgrad in der

Anoden-Katalyseschicht und bezeichnet den Volumenanteil im porösen Medium, den die auskondensierte Flüssigkeit besitzt ($s_{ACL} = \frac{V_{l,ACL}}{V_{ACL} \cdot \epsilon_{ACL}}$). Dieser Aspekt wird im Kapitelabschnitt 2.2 vertieft. Im Allgemeinen gilt:

$$\alpha_{An,Forw} + \alpha_{An,Back} = 1 \quad (2.16)$$

Das Ähnliche gilt nun auch für die Kathodenkatalyseschicht:

$$I_{kin,Ca} = V_{CCL} \cdot a_{Ca} \cdot (1 - s_{CCL}) \cdot i_{Cn}^0 \cdot \sqrt{\left(\frac{p_{O_2,CCL}}{p_{O_2}^0} \cdot \frac{T^0}{T_{CCL}}\right)} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{Ca}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{CCL}} - \frac{1}{T^0}\right)} \cdot \left(e^{\frac{(-2 \cdot \alpha_{Ca,Forw} \cdot F \cdot \eta_{act,Ca})}{R \cdot T_{CCL}}} - e^{\frac{(2 \cdot \alpha_{Ca,Back} \cdot F \cdot \eta_{act,Ca})}{R \cdot T_{CCL}}}\right) \quad (2.17)$$

s_{CCL} ist der Flüssigwasser-Sättigungsgrad in der Kathoden-Katalyseschicht. Auch hier gilt:

$$\alpha_{Ca,Forw} + \alpha_{Ca,Back} = 1 \quad (2.18)$$

Die Austauschstromdichte hängt von den Edukt- und Produktkonzentrationen sowie von der Temperatur ab. Üblicherweise wird die Austauschstromdichte auf einen Referenzzustand der Referenzkonzentration und der Referenztemperatur bezogen. Auf diese Weise lässt sich die Abhängigkeit der Stromdichte von Temperatur, Reaktandenkonzentration und kinetischer Überspannung berechnen.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass für beide Butler-Volmer-Kinetikgleichungen die Partialdrücke und nicht die Konzentration der Produkte bzw. Edukte an der Reaktionsgrenzschicht verwendet werden. In dem von [Amphlett et al. 1995] publizierten empirischen Modell (General Steady State Electrochemical Model) werden für die Beschreibung der gesamten kinetischen Überspannung η_{act} die in dem Ionomer der Katalyseschichten gelösten O_2 und H_2 Konzentrationen $c_{O_2,dissolved}$ und $c_{H_2,dissolved}$ verwendet, die über die Henry-Konstanten zu berechnen sind. Da es in der Butler-Volmer-Gleichung jedoch immer um das Verhältnis zwischen der vorherrschenden Konzentration und der Referenzkonzentration geht, entfällt somit im Zuge der Annäherung die Henry-Konstante für Zähler und Nennerterme.

Weiterhin sollte die Protonen- und die Elektronenkinetik wie eine Art Kondensatorschicht verglichen werden. Bei Ungleichgewicht herrscht eine Potentialdifferenz in der virtuellen Kondensatorschicht, damit sich ein Protonen- bzw. Elektrodenfluss bewegen kann. Dieser Effekt, oft auch direkt als Doppelschichteffekt (im Englischen Double-Layer-Effect) bezeichnet, kann durch einen Kondensator dargestellt werden. Die elektrischen Ströme in diesen Kondensatoren lauten:

$$I_{dl,An} = C_{dl,An} \cdot \frac{d\phi_{An}}{dt} \quad (2.19)$$

$$I_{dl,Ca} = C_{dl,Ca} \cdot \frac{d\phi_{Ca}}{dt} \quad (2.20)$$

Diese elektrischen Ströme fließen parallel zu den kinetischen Durchtrittsströmen, daher kann man sich vorstellen, dass die Kondensatoren $C_{dl,An}$ und $C_{dl,Ca}$ jeweils parallel zu den Galvani-Potentialdifferenzen gebunden sind ([Bornhoeft 2009], in einem Ersatzschaltbild Abb. 3.3 in Kapitel 3 wird dies graphisch gezeigt). Die Summe der kinetischen Durchtrittsströme und

der Doppelschichtströme ergeben den Nettostrom der Brennstoffzelle I_{fc} :

$$I_{kin,An} + I_{dl,An} = I_{kin,Ca} + I_{dl,Ca} = I_{fc} \quad (2.21)$$

wobei $I_{fc} = A_{MEA} \cdot i_{fc}$ ist.

b) Ohmsche Überspannung

Sobald die Elektronen und Protonen aus dem Gleichgewicht geraten und in großer Menge strömen (d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird erhöht), treten in der Membran, der Katalyseschicht, der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatte ohmsche Verluste auf. Die Wasserstoffprotonen wandern, gebunden an H_2O Moleküle, von der Anodenseite zur Kathodenseite. Die PEM-Membran ist typischerweise eine sogenannte Perfluorosulfonic Acid Membran (PFSA-Membran, die in der Herstellung durch Schwefelsäure behandelt wird), in der der Transport von Wassermolekülen durch die Bindung an SO_3^- -Enden oder ähnlichen Bindungsarme in der Membran ermöglicht wird ([Jiao und Li 2010]). Dieser Weg ist mit ohmschem Verlust behaftet. Der protonische Widerstand hängt sehr stark vom Wassergehalt der Membran ab: wenn die Membran gut befeuchtet ist, funktionieren die Durchgänge für den Protonenfluss sehr gut, d.h., der protonische Widerstand der Membran ist sehr niedrig. Dazu hat [Brandau 2012] durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen gezeigt, dass die Befeuchtung sowohl auf der Kathodenseite als auch auf der Anodenseite zur Aufrechterhaltung des Protonenstroms notwendig ist. Durch externe Rezirkulation kann das Produktwasser für die Befeuchtung verwendet werden.

Zur quantitativen Beschreibung der Membranbefeuchtung wird in der Brennstoffzellentechnik der Term Wassergehalt $\lambda_{w,PEM}$ verwendet: dieser beschreibt das Verhältnis der eingespeicherten gelösten Wassermolekülmenge zur Bindungsgruppe SO_3^- in der Membran in trockenem Zustand. Bei einer voll gesättigten Membran kann dieser Wert über 16 steigen (siehe dazu die Berechnung von [Jiao und Li 2009]). In der Katalyseschicht wirkt der ohmsche Widerstand auf den Protonenfluss. In der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatte ist der ohmsche Widerstand von der Leitfähigkeit des porösen Materials abhängig.

b.1) Ohmsche Verluste (in der Protonenleitung) und joulsche Wärme an der Membran

Der ohmsche Verlust an der Membran ist

$$\eta_{ohm,PEM} = I_{fc} \cdot R_{pr,PEM} \quad (2.22)$$

Die dabei entstehende joulsche Wärme ist

$$\dot{Q}_{Joule,PEM} = I_{fc} \cdot \eta_{ohm,PEM} = I_{fc}^2 \cdot R_{pr,PEM} \quad (2.23)$$

Der protonische Widerstand $R_{pr,PEM}$ hängt vom Wassergehalt, der Schichtdicke und der Temperatur der jeweiligen Membranschicht ab:

$$R_{pr,PEM} = \frac{\delta_{PEM}}{A_{MEA} \cdot \sigma_{pr,PEM}} \quad (2.24)$$

wobei die protonische Leitfähigkeit von Temperatur und Ionomer-Wassergehalt abhängt, hier beispielhaft berechnet für Nafion 112 ([Springer et al. 1991]):

$$\sigma_{pr,PEM} = (0.5139 \cdot \lambda_{w,PEM} - 0.326) \cdot e^{1268 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{PEM}})} \quad (2.25)$$

[Gao et al. 2009] stellten für den protonischen Widerstand eine integrierte Formel auf, in der sie den effektiven Widerstandswert von der Anodenseite bis zur Kathodenseite in Abhängigkeit der Wassergehaltsverhältnisse berechnen. Allerdings wird hier nur der stationäre Fall abgebildet. In einzelnen speziellen Betriebsfällen sollten allerdings komplexe Lösungen angewendet werden, die zur Singularität in einer Simulation führen können. Im Kaltstartbetrieb sollten die Änderungen des dynamischen Wassergehalts dargestellt werden können. Daher wird eine lineare Beziehung gegenüber der integrierten Form bevorzugt. Um eine bessere Auflösung der Wassergehaltsverteilung erkennen zu können, sollte die Membran in mindestens zwei Schichten aufgelöst werden.

b.2) Ohmsche Verluste (in der Protonenleitung) in der Katalyseschicht

Der ohmsche Verluste in der Katalyseschicht ist:

$$\eta_{ohm,CL} = I_{fc} \cdot R_{pr,CL} \quad (2.26)$$

Die dadurch entstehende joulesche Wärme ist

$$\dot{Q}_{Joule,CL} = I_{fc}^2 \cdot R_{pr,CL} \quad (2.27)$$

Der protonische Widerstand $R_{pr,CL}$ ist vom Wassergehalt in dem jeweiligen Ionomeranteil abhängig. Nach Abschätzung von [Neyerlin et al. 2007] und [Thompson et al. 2008] können sie folgendermaßen berechnet werden:

$$R_{pr,CL} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\delta_{CL}}{A_{MEA} \cdot (\sigma_{pr,CL} \cdot \phi_{ion,CL})} \quad (2.28)$$

wobei $\frac{\delta_{CL}}{A_{MEA} \cdot (\sigma_{pr,CL} \cdot \phi_{ion,CL})}$ der Widerstand in der gesamten Dicke wäre. [Neyerlin et al. 2007] und [Thompson et al. 2008] weisen darauf hin, dass der tatsächliche Widerstand kleiner ist, weil sich der Aktivierungsprozess entlang der Katalyseschicht aufintegriert und daher nur ein Teil der Protonen die gesamte Katalyseschichtdicke durchfließt. Die effektive protonische Leitfähigkeit in der Katalyseschicht $\sigma_{pr,CL}$ hängt von der Temperatur und dem Ionomer-Wassergehalt ab, hier beispielhaft berechnet für Nafion ([Shan und Choe 2006]):

$$\sigma_{pr,CL,eff} = (0.5139 \cdot \lambda_{w,CL} - 0.326) \cdot e^{1268 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{CL}})} \quad (2.29)$$

b.3) Ohmsche Verluste (in der Elektronenleitung) durch restliche Festkörper und Kontaktwiderstände

Zwischen der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatte wird zusätzlich der Kontaktwiderstand $R_{contact}$ berücksichtigt.

$$\eta_{ohm,rest} = I_{fc} \cdot (\sum R_{GDL} + R_{BPP} + \sum R_{contact}) \quad (2.30)$$

$$\dot{Q}_{Joule,rest} = I_{fc}^2 \cdot (\sum R_{GDL} + R_{BPP} + \sum R_{contact}) \quad (2.31)$$

Die Kontaktwiderstände resultieren hauptsächlich aus der Oberflächenrauigkeit zwischen der Bipolarplatte und der Gasdiffusionsschicht. Dieser Kontaktwiderstand hängt stark von der Kompressionskraft zwischen den einzelnen Bipolarplatten ab. Aber als erste Abschätzung ist es ausreichend zu sagen, dass der Kontaktwiderstand im Wertebereich der intristischen elektrischen Widerstände der Gasdiffusionsschicht liegt. Darüber hinaus kann es auch zwischen den Gasdiffusionsschichten und den Katalyseschichten Kontaktwiderstände geben, die ebenfalls durch die obige Gleichung berücksichtigt werden. Würde man jede einzelne Schicht separat betrachten, so würden die einzelnen Quellterme individuell in den entsprechenden Schichten erscheinen (Zur Veranschaulichung: Im Anhang B werden die jouschen Wärmeströme als individuelle Quellterme in den Schemabildern dargestellt.)

c) Konzentrationsüberspannung

In der Nernstspannung sowie in der kinetischen Überspannung spielen die Konzentrationen der Edukte Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Produkt Wasser eine Rolle. Die Antriebskraft der zugeführten Menge an Reaktanden wird vorübergehend vom Konzentrationsgradient der porösen Medien bestimmt. Solange ein gewisser Konzentrationsgradient vorliegt, kann entsprechend Wasserstoff und Sauerstoff zugeführt werden. Je stärker die Stromdichte, desto steiler werden diese Konzentrationsgradienten von der Oberfläche der Gasdiffusionsschicht bis zur Katalyseschicht. Mit der Butler-Volmer-Gleichung wurde bereits gezeigt, dass sich die Stromdichte an den Elektroden in exponentieller Abhängigkeit von den Überspannungen befindet. D.h., dass die Konzentrationsverluste bereits unter sehr kleinen Stromdichten auftreten. Durch Umstellen der Gleichung ergibt sich eine logarithmische Abhängigkeit zwischen dem Potentialverlust und dem relativen Verhältnis zwischen der aktuellen Stromdichte und einer maximalen Stromdichte ([O'Hayre et al. 2009]):

$$\eta_{konz} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j_{fc}} \quad (2.32)$$

Die Stromdichte j_L wird als die sogenannte Limiting-Current-Density bezeichnet. Wenn einer der Reaktanten (Wasserstoff oder Sauerstoff) in der jeweiligen Katalyseschicht nicht mehr vorhanden wäre, also $c_{i,CL} = 0$, so hieße es:

$$j_L = nFD_i \frac{c_{i,GC}}{\delta_{MEA}} \quad (2.33)$$

Die logarithmische Beziehung hängt im Wesentlichen mit einem Grenzfall des Stofftransports zusammen, bei dem der Konzentrationsgradient unter hohen Stromdichten so groß geworden ist, dass bei gegebener Gaszufuhrmenge nur noch sehr geringe Konzentrationen in der Katalyseschicht herrschen ($c_{H_2,CL} \rightarrow 0$ oder $c_{O_2,CL} \rightarrow 0$) und somit die Nernstspannung einbricht. Daher ist bei hohen Stromdichten die Sicherstellung einer ausreichenden Versorgung der Katalyseschichten mit Edukten von großer Bedeutung. In vielen Modellierungen der Brennstoffzelle wird die Konzentrationsüberspannung nicht separat berechnet, sondern die Konzentrationen in den Katalyseschichten werden in den Nernstgleichungen 2.15 und 2.17 einbezogen.

2.1.2. Wassertransport innerhalb der Brennstoffzelle

Wie bereits im obigen Abschnitt über die Membranfeuchtigkeit erwähnt, ist es für die PEM-Brennstoffzelle wichtig, eine gewisse Wassermenge in dem Ionomer zu erhalten, damit die Protonen sich mit den Wassermolekülen zu H_3O^+ Ionen verbinden können. Die Gewebestrukturen im PEM-Elektrolyt bilden die Leitungswege für die Protonen/Ionen, die als H_3O^+ mit Hilfe von temporäre Bindungen an die SO_3^- -Enden der PTFE-Struktur des Ionomers durch die Membran wandern können. Durch die Wasseraufnahme kann die Membran sich jedoch ausdehnen. Die Firma DuPont hat für die PEM-Brennstoffzelle eine Membran unter dem Namen Nafion patentiert. Nafion wurde bisher am meisten eingesetzt, wenn es um die Erprobung der Anwendung bei Brennstoffzellenfahrzeugen ging. Experimentelle Studien von [Majsztzik et al. 2007] und [Majsztzik 2008] zeigen, dass sich das Membranvolumen der Nafion-Membrane bei maximaler Wasseransaugung um 22% ausdehnt. Diese Wasseraufnahme- und Ausdehnungseigenschaft ist temperaturabhängig und wird durch die Wassertransportmechanismen innerhalb der Membran bestimmt. Das Verhältnis der Molmasse des aufgenommenen Wassers (in gelöster Form) zu der trockenen Molmasse der Membran-Gewebestruktur wird als Wassergehalt der Membran bezeichnet (Water content of membrane) $\lambda_{w,PEM} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O,dissolved}} \cdot M_{PEM}}{\rho_{dry,PEM}}$ und bestimmt somit die Konzentration von Wassermolekülen in der Membran. Die Befeuchtung und das Wassermanagement der Membran mit dem Ziel, stets den optimalen Wassergehalt für die Protonenleitfähigkeit zu erhalten, ist eine der Kernaufgaben des Thermomanagements von Brennstoffzellensystemen. Zum Thema Befeuchtung führte [Brandau 2012] viele experimentelle Untersuchungen durch. Der experimentell bestimmte Wasserpermeationskoeffizient aus diesen Untersuchungen wird später in der vorliegenden Dissertation zur Parameterisierung von Subsystem-Komponenten verwendet.

a) Wassertransport durch die Membran

Der Transport von Wassermolekülen innerhalb der Membran findet durch folgende Mechanismen statt:

a.1) Molekulare Diffusion

$$\dot{m}_{diff,PEM} = A_{MEA} \cdot D_{\lambda_{w,PEM}} \cdot \frac{\lambda_{w,PEM a} - \lambda_{w,PEM c}}{\delta_{PEM}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\rho_{dry,PEM}}{M_{PEM}} \right) \quad (2.34)$$

Hier wird die Richtung von der Anodenseite zur Kathodenseite als positive Permeationsrichtung gekennzeichnet, denn aufgrund der Konzentrationsdifferenz von Wassermolekülen diffundiert Wasser in der Regel von der Kathodenseite zur Anodenseite. Üblicherweise erwartet man im normalen Betrieb auf der Kathodenseite einen höheren Wassergehalt als auf der Anodenseite, somit ist $\lambda_{w,PEM a} < \lambda_{w,PEM c}$ und es herrscht eine Rückdiffusion. Daher wird die molekulare Wasserdiffusion in der Membran im Englischen häufig als Backdiffusion bezeichnet. Die Diffusionsrate $D_{\lambda_{w,PEM}}$ verbessert sich mit dem Ansteigen der Temperatur und des

Wassergehalts. Für Nafion schlagen [Ju et al. 2005] vor:

$$D_{\lambda_{w,Naf}} = \begin{cases} 2.693 \cdot 10^{-10}, (\lambda_{w,PEM} \leq 2) \\ 10^{-10} \cdot (0.87 \cdot (3 - \lambda_{w,PEM}) + 2.95 \cdot (\lambda_{w,PEM} - 2)) \cdot e^{2416 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{PEM}})}, (2 < \lambda_{w,PEM} \leq 3) \\ 10^{-10} \cdot (2.95 \cdot (4 - \lambda_{w,PEM}) + 1.64 \cdot (\lambda_{w,PEM} - 3)) \cdot e^{2416 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{PEM}})}, (3 < \lambda_{w,PEM} \leq 4) \\ 10^{-10} \cdot (2.563 - 0.33 \cdot \lambda_{w,PEM} + 0.0264 \cdot \lambda_{w,PEM}^2 \\ - 6.7 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda_{w,PEM}^3) \cdot e^{2416 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{PEM}})}, (\lambda_{w,PEM} > 4) \end{cases} \quad (2.35)$$

Hier ist $\lambda_{w,PEM} = \frac{\lambda_{w,PEM,a} + \lambda_{w,PEM,c}}{2}$ der Mittelwert des Wassergehaltes und T_{PEM} die mittlere Membrantemperatur. Eine andere, mit DuPonts Nafion vergleichbare Membran, die seit einigen Jahren mehr und mehr Marktpotenzial findet, ist die von der Firma Gore produzierte Gore-Select Membran. Sie weist eine ähnliche Gewebestruktur wie Nafion auf, besitzt aber eine andere PTFE-Zusammensetzung. Die Eigenschaften der Gore-Select Membrane wurde durch zahlreiche wissenschaftliche Experimente untersucht. So haben [Ye und Wang 2007] den Wasserdiffusionskoeffizienten in der Gore-Select Membran gemessen und dabei festgestellt, dass sie ungefähr die halbe Diffusionsrate, verglichen mit Nafion bei gleichen Betriebsbedingungen, besitzt: $D_{\lambda_{w,Gore}} = 0.5 \cdot D_{\lambda_{w,Naf}}$.

a.2) Elektroosmose

Wasserstoffprotonen binden sich mit Hilfe von Wassermolekülen an die Bindungsgruppe SO_3^- an und können so von der Anodenseite zur Kathodenseite transportiert werden. Während dieses Prozesses wird andererseits ein gewisser Anteil von Wassermolekülen zur Kathodenseite transportiert. Dieser Wassertransportmechanismus wird Elektroosmose genannt. Die Zahl der durch die Elektroosmose mitbeförderten Wassermolekülen wird durch einen Drag-Koeffizienten $n_{Drag,PEM}$ beschrieben:

$$\dot{n}_{drag,PEM} = n_{Drag,PEM} \cdot \left(\frac{A_{MEA} \cdot i_{fc}}{F} \right) \cdot M_{H_2O} \quad (2.36)$$

Der Elektroosmose-Drag-Koeffizient $n_{Drag,PEM}$ ist stark vom Wassergehalt abhängig. Je höher der Wassergehalt, desto besser die Protonenleitfähigkeit und desto größer die Anzahl der mittransportierten Wassermoleküle. [Springer et al. 1991] schlagen entsprechend ihrer Messung eine lineare Beziehung vor:

$$n_{Drag,PEM} = n_{Drag,sat} \cdot \frac{\lambda_{w,PEM}}{22} \quad (2.37)$$

a.3) Hydraulische Permeation

Da die Membran eine poröse Struktur besitzt, kann aufgrund hydraulischer Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten eine Permeation nach dem Darcy-Gesetz auftreten.

a.4) Thermoosmose

Thermoosmose bezeichnet die Bewegung der Wassermoleküle von der kalten zur warmen Seite. Dieser Effekt wurde experimentell durch die Arbeiten von [Kim und Mench 2009] beobachtet.

In der vorliegenden Dissertation werden die molekulare Diffusion und die Elektroosmose berücksichtigt. Die hydraulische Druckdifferenz von Wasserdampf zwischen der Anodenseite und der Kathodenseite wird dagegen vernachlässigt. Die Thermoosmose ist ein interessanter

Effekt auf die Selbstkonditionierung nach dem Abschaltvorgang, bei dem die Membran mit Hilfe der Restwärme des Systems eine geeignete Wassergehaltsverteilung aufbauen könnte. Dieses passive Wassermanagement wurde von [Khandelwal und Mench 2010] numerisch untersucht. Im Kaltstartbetrieb, in dem der Wassergehalt eher durch ein aktives Wassermanagement geregelt wird (also gezielt gesteuertes Aufheizen und Abspülen usw.), spielt die Thermoosmose dagegen eine deutlich geringere Rolle. Daher wird dieser Effekt in der Modellierung in Kapitel 3 auch vernachlässigt.

b) Protonischer Widerstand

Der protonische Widerstand in der Membran verursacht den ohmschen Verlust in der Membranschicht. Für das bekannte Nafion 112 gilt z.B. folgende vorgeschlagene Beziehungen von [Springer et al. 1991]:

$$\sigma_{pr,Nafion} = (0.5139 \cdot \lambda_{w,PEM} - 0.326) \cdot e^{1268 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{PEM}})} \quad (2.38)$$

Für die Gore-Select-Membran hat [Scholz 2011] eine ähnliche lineare Beziehung gemessen.

2.2. Wassertransport in porösen Medien

Die Feuchtigkeit der MEA sowie der Wasseraustrag spielen eine wichtige Rolle für die PEM-Brennstoffzellentechnologie. Bei kalter Betriebstemperatur funktioniert der Wassertransport-Mechanismus durch die MEA sehr langsam, weil z.B. die Diffusionsrate zu niedrig ist oder teilweise blockiert, weil sich in den Poren der porösen Medien Eis gebildet hat. Dadurch entsteht ein sehr hoher protonischer Widerstand in dem Ionomer bzw. der Membran, wodurch die elektrische Leistung stark beeinträchtigt wird. Daher ist das Wassermanagement der Brennstoffzelle ein entscheidender Teil des Thermomanagements in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Energieverbrauch in der Kaltstartphase. Im Folgenden werden die Entstehung und die Speicherung von Wasser sowie der Wasseraustrag in der MEA und auch die Zweiphaseneffekte unter niedrigen Temperaturen im Einzelnen erklärt.

2.2.1. Wasseraustrag an der Dreiphasengrenze

In den Katalyseschichten wo die elektrochemischen Reaktionen (Oxidation auf der Anodenseite und Reduktion auf der Kathodenseite) in Gegenwart von Katalysepartikeln stattfinden, befinden sich Elektronen e^- (im Elektroden-Festkörper als Trägermaterial), Wasserstoffprotonen H^+ (im Ionomer als Trägermaterial) und Wasserstoff H_2 auf der Anodenseite bzw. Sauerstoff O_2 auf der Kathodenseite (in den Gasporen der Katalyseschicht als Trägermaterial/raum) lokal dicht beieinander. Diese Reaktionszone nennt man auch Dreiphasengrenze. Um den Wasserstoffprotonenstrom H^+ als Quellterm der Oxidation (oder Senkenterm der Reduktion) aufrecht zu erhalten, muss Ionomer vorhanden sein. Dementsprechend muss an der Reaktionstelle auch Wasser präsent sein (siehe Kapitel 2.1.2). Wasser ist typischerweise im Bereich der Dreiphasengrenze in dem Ionomer gelöst, kann aber auch als reine Flüssigkeit oder reiner Dampf im Gleichgewicht vorliegen. Das gelöste Wasser kann durch zwei Mechanismen aus dem Ionomer austreten: entweder durch Desorptionsprozess und anschließende Diffusion als Gasphase oder durch Permeation als flüssige Phase innerhalb der Gasporen. Der Wasserdampf kann dann durch weitere Diffusionsprozesse über die GDL transportiert und das flüssige Wasser durch

Kapillarstrom abtransportiert werden.

Die Prozesse des Wassertransports sind in Abb. 2.3 dargestellt. In diesem Schema sind die Kontrollvolumen der Gasdiffusionsschicht, der Mikroporenschicht, der Kathodenkatalyseschicht und der Kathodenseite der Membran abgebildet. Die Mikroporenschicht hat eine geringere Porosität als die Gasdiffusionsschicht. Ihre wichtigste Funktion ist die verbesserte Wasserabfuhr aus den Katalyseschichten in Richtung Gasdiffusionsschicht und Gaskanal. Diese Funktion spielt im Kaltstartbetrieb eine besonders wichtige Rolle, da somit eine lang andauernde Verblockung der Reaktionszonen durch flüssiges Wasser vermieden werden kann ([Jiao und Li 2010]).

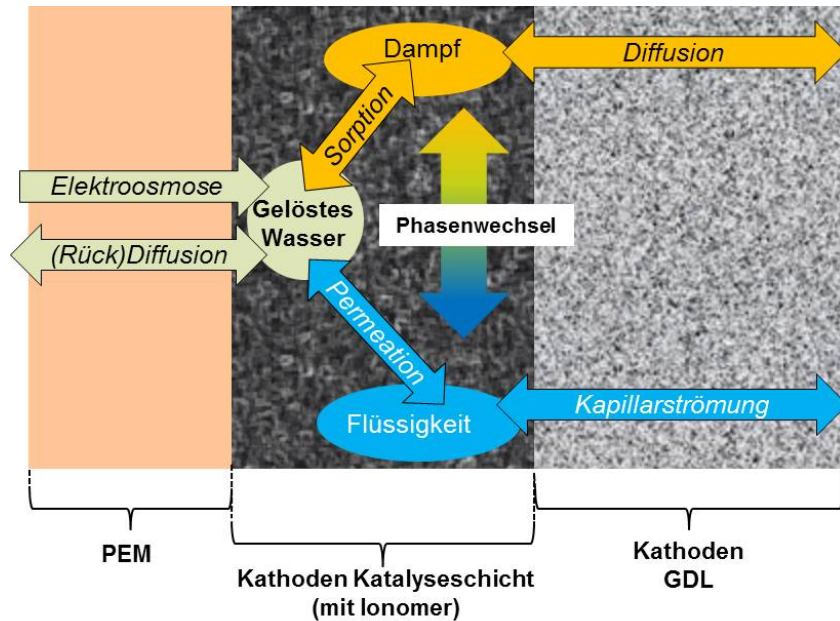


Abbildung 2.3: Wasseraustrag an der Dreiphasengrenze zwischen Membran und Kathodeschicht

1) Gelöstes Wasser und Sorptionsprozess

Das in der Kathodenkatalyseschicht entstandene Wasser ist in seiner gelösten Form an den Ionomeranteil der Katalyseschicht gebunden. Diese Wassermoleküle besitzen einen Enthalpiewert, der dem von Wasser in seinem rein flüssigen Zustand ähnelt. [Satterfield und Benzinger 2008] konnten durch ihre Experimente zeigen, dass ein Absorptions- bzw. Desorptionsprozess dafür verantwortlich ist, dass die Wassermoleküle die Ionomerschicht verlassen können. [Wu et al. 2009] schlagen in ihrem Modell eine Nichtgleichgewichtsdynamik des Sorptions- und Desorptionsprozesses vor. Der Wassermassenstrom im Absorptions- und Desorptionsvorgang soll hier von der Differenz zwischen dem gleichgewichtigen Wassergehalt an der Oberfläche der Gas- und Katalysepartikel (Modell nach [Springer et al. 1991]) und dem Wassergehalt in dem Ionomeranteil und der Sorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit abhängen. Die Absorptionsrate ist:

$$\dot{m}_{absorp,CL} = \begin{cases} A_{MEA} \cdot D_{Absorp} \cdot \frac{(\lambda_{w,eq,CL} - \lambda_{w,CL})}{\frac{1}{3} \cdot \delta_{CL}} \cdot (1 - s_{CL}) \cdot M_{H_2O} \cdot \frac{\rho_{dry,PEM}}{M_{PEM}}, & (\lambda_{w,eq,CL} > \lambda_{w,CL}) \\ 0, & (\lambda_{w,eq,CL} \leq \lambda_{w,CL}) \end{cases} \quad (2.39)$$

Die Desorptionsrate ist:

$$\dot{m}_{desorp,CL} = \begin{cases} A_{MEA} \cdot D_{Desorp} \cdot \frac{(\lambda_{w,CL} - \lambda_{w,eq,CL})}{\frac{1}{3} \cdot \delta_{CL}} \cdot (1 - s_{CL}) \cdot M_{H_2O} \cdot \frac{\rho_{dry,PEM}}{M_{PEM}}, & (\lambda_{w,CL} > \lambda_{w,eq,CL}) \\ 0, & (\lambda_{w,CL} \leq \lambda_{w,eq,CL}) \end{cases} \quad (2.40)$$

Hier ist die effektive Weglänge in der Sorptionsdynamik kleiner als die Katalyseschichtdicke. Außerdem sind die Ionomeranteile nicht homogen verteilt sind, so dass eine räumliche Integration eigentlich nötig wäre. Da sehr wenige Berechnungen oder statistische Auswertungen von Messungen vorhanden sind, wird hier als Analogie zu dem protonischen Widerstand $R_{pr,CL}$ die Weglänge auf 1/3 der Katalyseschichtdicke vorerst abgeschätzt.

Die Enthalpieänderung durch die Absorptions- und Desorptionsrate liegt laut [Wu et al. 2009] etwa in derselben Größenordnung wie die der Verdampfungsenthalpie. Da jedoch die Wassermoleküle eine stärkere Bindung zum Ionomergewebe bzw. zur Sulfid-Funktionsgruppe der Membran besitzen, wird von Wu angenommen, dass die dabei freigesetzte Energie größer sein müsste. Die molspezifische Sorptionsenthalpie wird auf 50 kJ mol^{-1} geschätzt, dies entspricht 2778 kJ kg^{-1} . Somit ist sie höher als die Verdampfungsenthalpie von 2502 kJ kg^{-1} bei 0°C und Atmosphärendruck. $\lambda_{w,eq,CL}$ in der Katalyseschicht entspricht im gleichgewichtigen Zustand laut [Springer et al. 1991]:

$$\lambda_{w,eq,CL} = \begin{cases} 0.043 + 17.81 \cdot a_{w,CL} - 39.85 \cdot a_{w,CL}^2 + 36.0 \cdot a_{w,CL}^3, & (1 \geq a_{w,CL} \geq 0) \\ 14.0 + 1.4 \cdot (a_{w,CL} - 1), & (3 \geq a_{w,CL} > 1) \\ 18.4, & (a_{w,CL} > 3) \end{cases} \quad (2.41)$$

$a_{w,CL}$ bezeichnet die sogenannte Water-Activity in der Katalyseschicht und beschreibt die relative Feuchtigkeit mit Berücksichtigung des auskondensierten Wasseranteils mit dem Flüssigwasser-Sättigungsgrad s_{CL} ([Pasaogullari und Wang 2004]):

$$a_{w,CL} = \frac{p_{H_2O,CL}}{p_{H_2O,CL}^{sat}} + 2 \cdot s_{CL} \quad (2.42)$$

2) Permeation von Flüssigwasser

[Satterfield und Benzinger 2008] und [Majsztrik et al. 2007] zeigen in ihren Experimenten, dass eine PEM-Membran mit PTFE-Materialstruktur auf Wasserdampf hydrophob wirkt, auf Flüssigkeit dagegen eher hydrophil. Die Austrittsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist mit der Diffusion von Wassertropfen durch eine Teflonfolie vergleichbar. Dies ist nicht verwunderlich, weil Teflon praktisch aus PTFE besteht und PEM-Membrane in ihrer Gerüststruktur PTFE besitzen. Die hydrophile Permeation des Flüssigwassers im Ionomergewebe kann insofern folgendermaßen ausgedrückt werden: Die mit dem Flüssigwasser in Kontakt stehende Oberfläche des Ionomergewebes besitzt den gesättigten Wassergehalt $\lambda_{w,CL}^{sat}$, so dass das Wasser mit der Wassergehaltsdifferenz $(\lambda_{w,CL}^{sat} - \lambda_{w,CL})$ und der Diffusionsrate D_{Teflon} in das Ionomergewebe

einströmt. Somit lässt sich die Permeation auf folgende Weise formulieren:

$$\dot{m}_{l,perm,CL} = D_{Teflon} \cdot \frac{\lambda_{w,CL}^{sat} - \lambda_{w,CL}}{\delta_{CL}/3} \cdot \left(\frac{\rho_{PEM}}{M_{PEM}} \cdot M_{H_2O} \right) \cdot ((A_{MEA} \cdot \varepsilon_{CL}) \cdot s_{l,CL}) \quad (2.43)$$

wobei die Permeationsdistanz ebenfalls auf $\delta_{CL}/3$ geschätzt wird. Dabei ist $((A_{MEA} \cdot \varepsilon_{CL}) \cdot s_{l,CL})$ die Permeationsfläche. Der Wassergehalt im gesättigten Zustand beträgt nach Messungen von [Thompson et al. 2006] und modelltechnischen Analysen von [Jiao und Li 2009]:

$$\lambda_{w,CL}^{sat} = \begin{cases} 18.4, (T_{CL} > 273.15K) \\ (-1.304 + 0.01479 \cdot T_{CL} - 3.594 \cdot 10^{-5} \cdot T_{CL}^2)^{-1}, (273.15K \geq T_{CL} > 223.15K) \\ 4.837, (T_{CL} \leq 223.15K) \end{cases} \quad (2.44)$$

2.2.2. Kondensation in den Poren und Sättigungsgrad im Flüssigwasser

Der Wasserdampf wird hauptsächlich durch die molekulare Diffusion aus den porösen Schichten ausgetragen. Wenn die Wasserdampfkonzentration den Sättigungszustand erreicht, beginnt das Wasser in den Poren auszukondensieren. Die entstehenden Tropfen blockieren den Gasdiffusionsweg zur Reaktionsstelle, wenn sie nicht rechtzeitig aus der Katalyseschicht oder der Gasdiffusionsschicht abgeführt werden. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration der Edukte in der Katalyseschicht noch schneller sinkt und die Limit-Current-Density schneller erreicht wird. Eine quantitative Beschreibung der Kondensation liefert der Flüssigwasser-Sättigungsgrad $s_{GDL} = \frac{V_{l,GDL}}{V_{GDL} \cdot \varepsilon_{GDL}}$ oder $s_{CL} = \frac{V_{l,CL}}{V_{CL} \cdot \varepsilon_{CL}}$, welcher das Verhältnis zwischen dem Volumenanteil von Flüssigwasser zu den freien Porenvolumen in der Katalyseschicht oder Gasdiffusionsschicht darstellt. Je höher der s_{GDL} oder s_{CL} Wert ist, desto niedriger die Gasdiffusion in den porösen Medien.

1) Kondensationsrate

Die Kondensation bzw. die Phasenwechselrate innerhalb der Poren ist von der Porenrate in der Oberfläche abhängig. Anders als bei einer direkt senkrecht kontaktierten Fläche, wie z.B. in einem Rohr, muss bei den Poren mit den Flächen der Volumenrate gerechnet werden. Daher wird in diesem Fall die volumetrische Kondensations- und Verdampfungsrate γ_{CL} verwendet:

$$\dot{m}_{cond,CL} = \begin{cases} V_{CL} \cdot \gamma_{CL} \cdot (1 - s_{CL}) \cdot (c_{H_2O,CL} - c_{H_2O,CL}^{sat}) \cdot M_{H_2O}, (c_{H_2O,CL} > c_{H_2O,CL}^{sat}) \\ 0, (c_{H_2O,CL} \leq c_{H_2O,CL}^{sat}) \end{cases} \quad (2.45)$$

Sind die Poren vollständig mit Flüssigwasser gefüllt (Grenzfall $s_{CL} = 1$), findet keine weitere Kondensation mehr statt. In der umgekehrten Richtung hängt die Verdampfung von dem lokal vorhandenen Kondensatvolumen ab, welcher nun $V_{CL} \cdot \gamma_{CL} \cdot s_{CL}$ ist. Der

Verdampfungsmassenstrom wird auf folgende Weise berechnet:

$$\dot{m}_{evap,CL} = \begin{cases} V_{CL} \cdot \gamma_{CL} \cdot s_{CL} \cdot (c_{H_2O,CL}^{sat} - c_{H_2O,CL}) \cdot M_{H_2O}, & (c_{H_2O,CL} < c_{H_2O,CL}^{sat}) \\ 0, & (c_{H_2O,CL} \geq c_{H_2O,CL}^{sat}) \end{cases} \quad (2.46)$$

Die Summe $(\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL})$ ergibt den Nettostrom des Phasenwechsels. Die Dampfkonzentration bei gesättigtem Zustand kann durch

$$c_{H_2O,CL}^{sat} = \frac{p_{CL}^{sat}}{T_{Gas,CL} \cdot R} \cdot M_{H_2O} \quad (2.47)$$

berechnet werden. Die dabei freigesetzte oder entnommene Latentwärme ist

$$\dot{Q}_{latent,CL} = (\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL}) \cdot \Delta h_{v,CL} \quad (2.48)$$

Zusammen mit der sensiblen Wärme ergibt sich

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{GasSolid,CL} &= \dot{Q}_{sens,CL} + \dot{Q}_{latent,CL} \\ &= \alpha A_{CL} \cdot (T_{Gas,CL} - T_{CL}) + (\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL}) \cdot \Delta h_{v,CL} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die sensible Wärme wiederum kann durch die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport und mithilfe der Lewiszahl für Luft-Wasser-Gemische ($Le \approx 1$) formuliert werden:

$$\alpha A_{CL} \cdot (T_{Gas,CL} - T_{CL}) = (V_{CL} \cdot \gamma_{CL}) \cdot (\rho_{g,CL} \cdot c_{p,g,CL} \cdot Le^{0.33}) \cdot (T_{Gas,CL} - T_{CL}) \quad (2.50)$$

Nach [Jiao und Li 2010] und [Wu et al. 2009] ist die Geschwindigkeit des Phasenwechsels in der Katalyseschicht eng mit dem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis verbunden. [Wu et al. 2009] schlagen vor, die Diffusion innerhalb der Poren durch eine Sherwoodzahl Sh_{ce} zu charakterisieren. Sie schätzen die volumetrische Phasenwechselrate in Abhängigkeit zur Sherwoodzahl auf folgende Weise ab:

$$\dot{m}_{cond,CL} = V_{CL} \cdot A_{Pore,CL} \cdot \frac{Sh_{pore} \cdot D_{H_2O}}{\bar{d}} \cdot (\rho_{H_2O,v} - \rho_{H_2O,v}^{sat}) \quad (2.51)$$

wobei $A_{Pore,CL}$ die Poren-Oberfläche pro Volumina darstellt und dabei von $13 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ bis $30 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ variiert. Eine Übersicht der Werte bekannter Gasdiffusionsmaterialien ist in [Kumbur et al. 2007] veröffentlicht. Die Sherwoodzahl der Kondensation bzw. Verdampfung Sh_{ce} bezieht sich auf den Aufnahmekoeffizienten Γ_m der gekoppelten Wärme- und Stoffübertragung und den Akkommodationskoeffizienten Γ_s . Letzterer beschreibt die Verhaltensweisen von Gas- oder Dampfpartikeln während ihrer Kollision mit einer festen oder flüssigen Körperoberfläche.

$$Sh_{ce} = \Gamma_s \cdot \Gamma_m \cdot \sqrt{\frac{RT}{2 \cdot \pi \cdot M_{H_2O}}} \cdot \frac{\bar{d}}{D_{H_2O}} \quad (2.52)$$

Der Wert des Akkommodationskoeffizienten hängt sowohl von der Oberflächenbeschaffenheit, dem Zustand, der Zusammensetzung und dem Druck des Gasgemisches in der Umgebung, als auch von anderen Parametern ab. Nach der Studie von [Wu et al. 2009] liegen die Werte von Γ_m zwischen 0.001 - 0.006 und Γ_s zwischen 1% - 20%. Durch Einsetzen der Sherwoodzahl in

die vorherige Gleichung ergibt sich

$$\gamma_{CL} = A_{Pore,CL} \cdot \Gamma_s \cdot \Gamma_m \cdot \sqrt{\frac{RT}{2 \cdot \pi \cdot M_{H_2O}}} \quad (2.53)$$

Mit den empirischen Angaben der Gaskinetik lässt sich bei einer Betriebstemperatur zwischen -20°C bis 70°C eine volumetrische Phasenwechselrate in der Größenordnung zwischen 10^3s^{-1} bis 10^5s^{-1} abschätzen. In dieser relativ breiten Skala ist die mittlere Größenordnung 10^4s^{-1} eine erste vernünftige Abschätzung. Der Wärmeübergangskoeffizient αA_{CL} ist nun

$$\alpha A_{CL} = V_{CL} \cdot \gamma_{CL} \cdot (\rho_{g,CL} \cdot c_{p,g,CL} \cdot Le^{0.33}) \quad (2.54)$$

Für die Gasdiffusionsschicht wird die volumetrische Kondensationsgeschwindigkeit und der Wärmeübergangskoeffizient auf ähnliche Weise bestimmt.

2) Effektive Diffusionskoeffizienten

Durch die Verblockung der Poren wird der diffusive Durchgang der Gaskomponenten innerhalb der porösen Schichten deutlich beeinträchtigt. Die Diffusionskoeffizienten in einem freien Raum sowie in den Katalyseschichten sind hauptsächlich von der Zusammensetzung der Gasgemischkonzentration, dem Gasdruck und der Gastemperatur abhängig. Es gibt viele grundlegende gaskinetische Modelle in der Literatur. In dieser Arbeit wird entsprechende der Empfehlung von [O'Hayre et al. 2009] die empirische Beziehung der Diffusionskoeffizienten von [Slattery und Bird 1958] verwendet.

In der Brennstoffzellenanwendung wird die Gasdiffusion zusätzlich durch die Porosität ϵ (Verhältnis Volumina für Gasdiffusion zum gesamten Volumina des Materials einschließlich der freien Volumina für die Gasdiffusion) stark beeinflusst, man spricht von Tortuosität im porösen Medium. Je kleiner die Porosität, desto geringer die effektive Durchtrittsfläche für die Gasmoleküle. Tritt während des Vorgangs eine Kondensation in den Poren auf, schlagen [Nam und Kaviany 2003] die folgende Beziehung vor:

$$D_{i,eff} = D_i \cdot \epsilon \cdot \left(\frac{\epsilon - 0.11}{1 - 0.11} \right)^{0.785} \cdot (1 - s_{CL})^2 \quad (2.55)$$

wobei D_i für die Diffusionsrate einer Stoffkomponente in einem Gasgemisch ohne räumliche Einflüsse darstellt.

3) Unterkühlung und Vereisung

Bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt kann das auskondensierende Wasser vereisen. Bei Atmosphärendruck liegt der Nullpunkt von reinen Wasser bei 0°C . In den porösen Materialien einer Brennstoffzelle ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass Wasser nicht bei 0°C , sondern erst unter -10°C gefriert. Diese Unterkühlung von flüssigem Wasser wurde von [Ishikawa et al. 2008] visuell nachgewiesen. Eine exakte Vermessung der thermodynamischen Eigenschaften des unterkühlten Wassers gibt es nach Wissen des Autors jedoch noch nicht. Es gilt bislang als physikalisch schwierig, die Unterkühlungsphase des Wassers in der Brennstoffzelle rein mathematisch zu beschreiben, da eine starke Abhängigkeit von der Kristallisierung und der daraus resultierenden Gaskinetik in dem von Eis eingeschlossenem Porenraum vorliegt. Aus diesem Grund ist es bislang üblich, ungeachtet der oben genannten Erkenntnisse den Gefrierpunkt in der Modellierung auf 0°C zu setzen. Durch Parametrierung der Absorptionsgeschwindigkeit und

der volumetrische Vereisungsrate kann das thermische und elektrochemische Verhalten in der Gefrierphase wiedergegeben werden. Um den Frostmechanismus abschätzen zu können, sollte daher anhand vorhandener Froststartmessungen die Phasenwechselrate von Gasförmig in Fest parametrisiert werden. Es liegt aus den genannten Gründen eine gewisse Abweichung vor, die durch gemittelte Werte so klein wie möglich gehalten werden soll (Die Anpassung von der Absorptionsgeschwindigkeit wird in Kapitel 4 mit Hilfe publizierter Messungen durchgeführt).

4) Kapillarkraft

Das in den Poren auskondensierte Flüssigwasser muss durch die Kapillarkraft des porösen Mediums ausgetragen werden. Es ist nach heutigem Stand der Technik üblich, sowohl die Gasdiffusionsschichten als auch die Katalyseschichten mit einem gewissen Anteil von PTFE zu beschichten, damit das Flüssigwasser durch die hydrophobige Eigenschaft des PTFEs ausgetragen wird. Um Ansammlung von Flüssigwasser oder gar Eis gerade in der Katalyseschicht zu vermeiden, wird zwischen der reinen Gasdiffusionsschicht und der Katalyseschicht gerne eine Mikroporenschicht eingebaut (auch MPL genannt).

[Wang et al. 2008] argumentieren, dass die Sättigungsgrade der Poren einen weiteren, nichtlinearen Einfluss auf die Kapillarströmung haben. Die Bewegung des Wassers wird durch das Darcy-Gesetz und die Kapillarkraft folgendermaßen beschrieben:

$$\dot{m}_{l,CL} = -A_{MEA} \cdot s_{CL}^n \cdot \frac{K_{CL}}{\nu_l} \cdot \frac{dp_{cap}}{dx} \quad (2.56)$$

Wang schlägt für die Brennstoffzellenanwendungen die empirische Exponentzahl $n = 5$ vor. Aufgrund des viel kleineren Volumens der Katalyseschicht im Vergleich mit der Gasdiffusionsschicht ist daher die interne Kapillarströmung in der Katalyseschicht fast vernachlässigbar gegenüber der Kapillarströmung in Richtung Gasdiffusionsschicht und Kanal, was auch aus technischer Sicht Sinn machen würde. Aufgrund dieser Annahme wird nur der Kapillarstrom an der Grenze zwischen Gasdiffusionsschicht und Katalyseschicht betrachtet. Da die Verteilung von Flüssigwasser in der Katalyseschicht als näherungsweise konstant homogen betrachtet werden kann, lautet die Kapillarströmung:

$$\dot{m}_{l,CL} = -A_{MEA} \cdot s_{CL}^5 \cdot \frac{K_{CL}}{\nu_l} \cdot \left(\frac{p_{cap,CL} - p_{cap,GDL}}{0.5 \cdot \delta_{GDL}} \right) \quad (2.57)$$

Es sorgt also die größere Kapillarkraft zwischen der Gasdiffusionsschicht und der Katalyseschicht für den Flüssigwasseraustrag. Die Kapillarkraft in Abhängigkeit zum Sättigungsgrad in den porösen Schichten wird durch die J-Leverett-Funktion $J_{s,CL}$ und $J_{s,GDL}$ beschrieben:

$$p_{cap,CL} = \sigma_{CL} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{CL}}{K_{CL}}} \cdot J_{s,CL} \cdot \cos(\theta_{CL}) \quad (2.58)$$

$$p_{cap,GDL} = \sigma_{GDL} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{GDL}}{K_{GDL}}} \cdot J_{s,GDL} \cdot \cos(\theta_{GDL}) \quad (2.59)$$

wobei K_{CL} und K_{GDL} die Permeabilität der porösen Medien darstellen. σ_{CL} und σ_{GDL} geben die Oberflächenspannungswerte von Wasser in den jeweiligen Schichten bei einer gegebenen Temperatur wieder. θ_{CL} und θ_{GDL} sind die Kontaktwinkel in den Poren, deren Werte zwischen 110° und 130° liegen können. Je höher der PTFE-Anteil, desto hydrophober das

Material und daher auch desto höher der Kontaktwinkel. Zwar haben viele Messungen von Gasdiffusionsschicht-Materialien gezeigt, dass eine gezielte Anpassung der J-Leverett-Funktion auf ein bestimmtes Material noch stark von der Herstellungspräzision (also auch die Abweichung zwischen gemessenen Materialproben) abhängt. Trotzdem schlagen Jiao und Li in ihrer Review [Jiao und Li 2010] vor, dass berechnete Kapillardrücke mit der originalen Leverett Funktion für geringe Sättigungsgraden akzeptabel sein würden. Bei höheren Sättigungsgraden ist es dann notwendig, die Auswirkungen vom PTFE Anteil, von der mittleren Porengröße sowie von der Anpresskraft zu berücksichtigen. Für einen geringen Flüssigwasseranteil wäre nach [Leverett 1941] als erste Abschätzung die J-Leverett-Funktion ausreichend:

$$J_s = 1.417 \cdot s_l - 2.120 \cdot s_l^2 + 1.263 \cdot s_l^3 \quad (2.60)$$

6) Enthalpie von porösen Festkörpern und Wasserfilm

Eine numerische Problematik entsteht, wenn die Wasser- oder Eisfilmmasse in den porösen Medien verschwinden. Was eigentlich aus Sicht des realen Nutzungsverhaltens gewünscht ist, führt zu einer direkten Singularität in der Modellierung. Um dieses mathematische Problem zu übergehen, wird die Annahme getroffen, dass der Wasserfilm dieselbe Temperatur aufweist wie die Oberfläche der Wand, also keine Unterkühlung zwischen Filmboden und Filmoberfläche auftritt. Die Oberfläche der Wand wird mit einer sehr kleinen Wandmasse angenommen, so dass Oberfläche und Wasserfilm zusammen betrachtet einen endlichen Enthalpiewert besitzen:

$$H_{GDL} = V_{GDL} \cdot \rho_{GDL} \cdot c_{p,GDL} \cdot T_{GDL} \cdot (1 - \varepsilon_{GDL}) + m_{Film,GDL} \cdot h_{Film,GDL} \quad (2.61)$$

$$H_{CL} = (V_{CL} \cdot \rho_{CL} \cdot c_{p,CL} \cdot T_{CL} \cdot (1 - \varepsilon_{CL}) + m_{Film,CL} \cdot h_{Film,CL}) + (M_{H_2O} \cdot c_{H_2O,dissolved} \cdot V_{CL} \cdot \phi_{ion,CL} \cdot (1 - \varepsilon_{CL}) \cdot h_{dissolved,CL}) \quad (2.62)$$

wobei $h_{Film,CL}$ und $h_{Film,GDL}$ die spezifischen Enthalpiewerte von flüssigem bzw. festem Wasser mit der Festkörpertemperatur T_{CL} und T_{GDL} sind. In der Katalyseschicht wird das gelöste Wasser mit H_{CL} berücksichtigt. $h_{dissolved,CL}$ ist die spezifische Enthalpie des in dem Ionomer absorbierten Wassers im gelösten Zustand und $\phi_{ion,CL}$ ist der Ionomeranteil.

Für die Bestimmung des relativen Anteils an gefrorenem oder flüssigem Wasser x_{CL} und x_{GDL} muss ein Vergleich zwischen der aktuell herrschenden Enthalpie, der Enthalpie des gefrorenen Zustands und der Enthalpie des flüssigen Zustands angestellt werden:

$$x_{GDL} = \begin{cases} 0, (H_{GDL} \leq H_{GDL,Ice}) \\ \frac{H_{GDL} - H_{GDL,Ice}}{H_{GDL,Liquid} - H_{GDL,Ice}}, (H_{GDL,Liquid} \geq H_{GDL} > H_{GDL,Ice}) \\ 1, (H_{GDL} > H_{GDL,Liquid}) \end{cases} \quad (2.63)$$

$$x_{CL} = \begin{cases} 0, (H_{CL} \leq H_{CL,Ice}) \\ \frac{H_{CL} - H_{CL,Ice}}{H_{CL,Liquid} - H_{CL,Ice}}, (H_{CL,Liquid} \geq H_{CL} > H_{CL,Ice}) \\ 1, (H_{CL} > H_{CL,Liquid}) \end{cases} \quad (2.64)$$

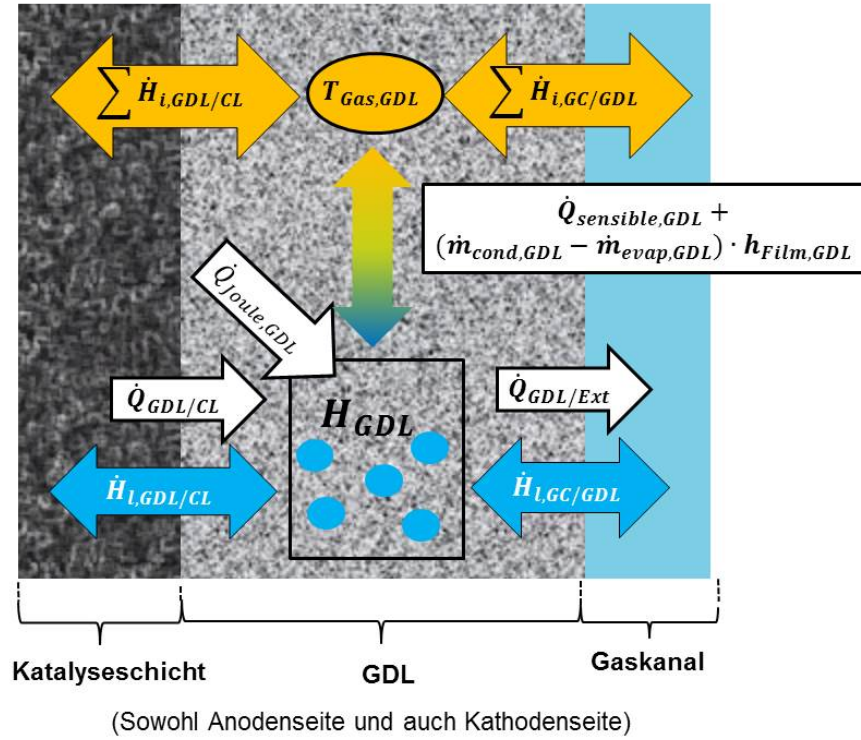


Abbildung 2.4: Bilanzierungsprinzip für die Enthalpie im porösen Medium, hier beispielhaft für die Gasdiffusionsschicht. Für die Katalyseschicht erfolgt es auf ähnlicher Weise.

Die Berechnung der Temperatur kann iterativ erfolgen, indem zu jedem Rechenzeitschritt H_{GDL} bzw. H_{CL} berechnet wird und mit Abzug des Enthalpiewertes der Wand und des Wasserfilms die Temperatur dann rückwirkend wird. Dieser iterative Weg kann durch manuelle Ableitung numerisch beschleunigt werden, indem die Berechnung der Enthalpiegradienten (Ableitung Enthalpie nach Zeit) für drei Temperaturzonen vorgegeben wird:

$$\frac{dT_{CL}}{dt} = \begin{cases} \frac{\left[\left(\frac{dH_{CL}}{dt} \right) - \left(\frac{dm_{Film,CL}}{dt} \right) \cdot h_{Film,CL} - \left(\frac{dc_{H_2O,dissolved}}{dt} \right) \cdot M_{H_2O} \cdot V_{CL} \cdot \phi_{ion,CL} \cdot (1 - \epsilon_{CL}) \cdot h_{dissolved,CL} \right]}{V_{CL} \cdot \rho_{CL} \cdot c_{p,CL} \cdot (1 - \epsilon_{CL}) + [m_{Film,CL} + M_{H_2O} \cdot c_{H_2O,dissolved} \cdot V_{CL} \cdot \phi_{ion,CL} \cdot (1 - \epsilon_{CL})] \cdot c_{p,H_2O,ice}}, & (H_{CL} \leq H_{CL,Ice}) \\ 0, & (H_{CL,Liquid} \geq H_{CL} > H_{CL,Ice}) \\ \frac{\left[\left(\frac{dH_{CL}}{dt} \right) - \left(\frac{dm_{Film,CL}}{dt} \right) \cdot h_{Film,CL} - \left(\frac{dc_{H_2O,dissolved}}{dt} \right) \cdot M_{H_2O} \cdot V_{CL} \cdot \phi_{ion,CL} \cdot (1 - \epsilon_{CL}) \cdot h_{dissolved,CL} \right]}{V_{CL} \cdot \rho_{CL} \cdot c_{p,CL} \cdot (1 - \epsilon_{CL}) + [m_{Film,CL} + M_{H_2O} \cdot c_{H_2O,dissolved} \cdot V_{CL} \cdot \phi_{ion,CL} \cdot (1 - \epsilon_{CL})] \cdot c_{p,H_2O,l}}, & (H_{CL} > H_{CL,Liquid}) \end{cases} \quad (2.65)$$

wobei sowohl $\frac{h_{Film,CL}}{dT_{CL}}$ als auch $\frac{h_{dissolved,CL}}{dT_{CL}}$ mit der Enthalpieänderung für inkompressibles Wasser verglichen wird:

$$\frac{dh_{Film,CL}}{dT_{CL}} = \frac{dh_{dissolved,CL}}{dT_{CL}} = \begin{cases} c_{p,H_2O,ice}, & (H_{CL} \leq H_{CL,Ice}) \\ c_{p,H_2O,l}, & (H_{CL} > H_{CL,Liquid}) \end{cases} \quad (2.66)$$

Für die Gasdiffusionsschicht gilt dies in ähnlicher Weise, jedoch ohne den Anteil gelösten Wassers:

$$\frac{dT_{GDL}}{dt} = \begin{cases} \frac{\left[\left(\frac{dH_{GDL}}{dt} \right) - \left(\frac{dm_{Film,GDL}}{dt} \right) \cdot h_{Film,GDL} \right]}{V_{GDL} \cdot \rho_{GDL} \cdot c_{p,GDL} \cdot (1 - \varepsilon_{GDL}) + m_{Film,GDL} \cdot c_{p,H_2O,ice}}, & (H_{GDL} \leq H_{CL,GDL}) \\ 0, & (H_{GDL,Liquid} \geq H_{GDL} > H_{CL,GDL}) \\ \frac{\left[\left(\frac{dH_{GDL}}{dt} \right) - \left(\frac{dm_{Film,GDL}}{dt} \right) \cdot h_{Film,GDL} \right]}{V_{GDL} \cdot \rho_{GDL} \cdot c_{p,GDL} \cdot (1 - \varepsilon_{GDL}) + m_{Film,GDL} \cdot c_{p,H_2O,l}}, & (H_{GDL} > H_{GDL,Liquid}) \end{cases} \quad (2.67)$$

Hier wird als erste Abschätzung die Wärmekapazität von gefrorenem Wasser mit der von Eis bei 0 °C gleichgesetzt. Dies entspricht der Hälfte der Wärmekapazität von flüssigem Wasser bei 0 °C, wie sie im VDI-Wärmeatlas angegeben ist:

$$c_{p,H_2O,ice} = 1/2 \cdot c_{p,H_2O,l} \quad (2.68)$$

Für eine genauere Beschreibung der Eis-Enthalpie bzw. anderer Stoffeigenschaften des Wassers unter 0 °C müssten zunächst viele Messungen und thermische Berechnungen für die porösen Schichten der Brennstoffzelle durchgeführt werden. Solche Untersuchungen würden die Grenzen dieser Simulationsstudie überschreiten.

2.2.3. Ersatzschaltbild für den Wasseraustrag an der Dreiphasengrenze

Zur visuellen Darstellung der Interaktion zwischen den beschriebenen Transportmechanismen (Elektroosmose, Diffusion in der Membran, Adsorption- und Desorptionsprozesse, Kondensation und Verdunstung) wird ein Ersatzschaltbild für den Wassertransport an der Dreiphasengrenze erstellt, siehe Abb. 2.5. In den angezeigten Kontrollvolumen (ingekreistes V in der Abbildung) treten Wärmequellen auf, die für einen schnellen Froststart von großer Bedeutung sind. Die Wärmequellen werden unterschieden in reversible und irreversible Reaktionswärme.

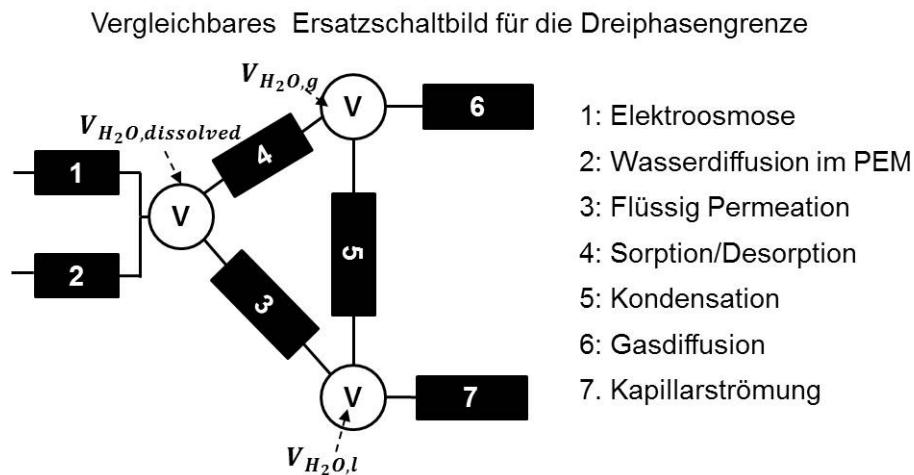


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild für die Dreiphasengrenze zwischen Membran und Katalyseschicht

a) Reaktionswärme \dot{Q}_{prod} in der elektrochemischen Reaktion

Die Reaktionswärme \dot{Q}_{prod} in der kathodischen Katalyseschicht besteht aus zwei Anteilen: der reversiblen Reaktionswärme $\dot{Q}_{prod,rev}$ und der Wärme aus irreversiblen Verlusten $\dot{Q}_{prod,irr}$:

$$\dot{Q}_{prod} = \dot{Q}_{prod,rev} + \dot{Q}_{prod,irr} \quad (2.69)$$

a.1) Reversible Reaktionswärme $\dot{Q}_{prod,rev}$

Die reversible Reaktionswärme befindet sich in Abhängigkeit von der Entropieänderung und der Temperatur der Katalyseschicht:

$$\dot{Q}_{prod,rev} = -T_{CCL} \cdot \Delta S_{rev} = -\frac{\Delta S_{rev,m}}{4 \cdot F} \cdot T_{CCL} \quad (2.70)$$

Die molspezifische Entropieänderung $\Delta S_{rev,m}$, hier bezogen auf den Verbrauch von O_2 , steht ebenfalls in Abhängigkeit der einzelnen Katalyseschichttemperaturen und kann für die Reaktanden mit der Berechnung der spezifischen Entropieänderung für ideale Gase verglichen werden (wobei für das gelöste Wasser, das als inkompressibles Medium betrachtet wird, der Vergleich der Drücke entfällt):

$$\begin{aligned} \Delta S_{rev,m} = & (2 \cdot \Delta s_{H_2O,m}^0 \cdot M_{H_2O} - 2 \cdot \Delta s_{H_2,m}^0 \cdot M_{H_2} - \Delta s_{O_2,m}^0 \cdot M_{O_2}) \\ & + (2 \cdot c_{p,H_2O} \cdot \ln(\frac{T_{CCL}}{T^0}) - 2 \cdot c_{p,H_2} \cdot \ln(\frac{T_{ACL}}{T^0}) - c_{p,O_2} \cdot \ln(\frac{T_{CCL}}{T^0})) \\ & + (2 \cdot R \cdot \ln(\frac{p_{H_2,ACL}}{p_{H_2}^0}) + R \cdot \ln(\frac{p_{O_2,CCL}}{p_{O_2}^0})) \end{aligned} \quad (2.71)$$

Die Terme $\Delta s_{H_2O,m}^0$, $\Delta s_{H_2,m}^0$ und $\Delta s_{O_2,m}^0$ stehen für die Standard-Bildungsentropie bei gewählter Referenzumgebung.

a.2) Irreversible Reaktionswärme $\dot{Q}_{prod,irr}$

Die kinetischen Überspannungen in der U-I-Kennlinie führen zu einem elektrischen Verlust, der in Abwärme umgewandelt wird. Diese Wärme lässt sich mit der kinetischen Überspannung und der Differenz zwischen gemessener und theoretischer Leerlaufspannung ($U_{OCV}^0 - U_{OCV}$) berechnen:

$$\dot{Q}_{prod,irr} = I_{fc} \cdot \eta_{Act} + I_{fc} \cdot (U_{OCV}^0 - U_{OCV}) \quad (2.72)$$

Es ist an dieser Stelle zu beachten, dass die ohmschen Verlusten durch die Anode- und Kathodekatalyseschicht und die dabei entstandene joulesche Wärme nicht in $\dot{Q}_{prod,irr}$ einbezogen werden, um zwischen den durch die Kinetik der Elektrochemie verursachten Verluste und den ohmschen Transportverlusten der Funktionsschichten zu unterscheiden. Die joulesche Wärme von einem ohmschen Widerstand einer Funktionsschicht wird als ein separater Wärmequellterm betrachtet.

2) Katalytische Verbrennung ohne Stromerzeugung $\dot{Q}_{cat,CL}$

Wenn überschüssiges H_2 in die Kathodenkatalyseschicht diffundiert, z.B. aufgrund von Cross-Over-Effekten durch die Membran, kann dies direkt zur katalytischen Umwandlung in H_2O führen. Diese katalytische Umwandlung ohne elektrischen Stromfluss nach außen kann auch als katalytische Verbrennung mit Wärmeerzeugung $\dot{Q}_{cat,CL}$ betrachtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit in der katalytischen Verbrennung ist von $c_{H_2,CL}$ und $c_{O_2,CL}$ abhängig

und an die Arrhenius-Energie ΔE_{cat} gebunden:

$$R_{cat} = k_{catalytic,CL} \cdot (1 - s_{CL}) \cdot c_{H_2,CL}^{1.45} \cdot c_{O_2,CL} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{cat}}{R \cdot T_{CL}}} \quad (2.73)$$

Die Reaktionswärme ist somit:

$$\dot{Q}_{cat,CL} = R_{cat} \cdot (h_{H_2,CL} \cdot M_{H_2} + 0.5 \cdot h_{O_2,CL} \cdot M_{O_2} - h_{dissolved,CL} \cdot M_{H_2O}) \cdot (\epsilon_{CL} \cdot V_{CL} \cdot (1 - s_{CL})) \quad (2.74)$$

Die Arrhenius-Energie ΔE_{cat} wird auf 26 kJ geschätzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt den verbrauchten Wasserstoff, den Sauerstoffmengenstrom sowie das entstehende Wasser:

$$\dot{m}_{cat,H_2,CL} = R_{cat} \cdot (\epsilon_{CL} \cdot V_{CL} \cdot (1 - s_{CL})) \cdot M_{H_2} \quad (2.75)$$

$$\dot{m}_{cat,O_2,CL} = 0.5 \cdot R_{cat} \cdot (\epsilon_{CL} \cdot V_{CL} \cdot (1 - s_{CL})) \cdot M_{O_2} \quad (2.76)$$

$$\dot{m}_{cat,H_2O,CL} = R_{cat} \cdot (\epsilon_{CL} \cdot V_{CL} \cdot (1 - s_{CL})) \cdot M_{H_2O} \quad (2.77)$$

Hierbei wird angenommen, dass die katalytische Verbrennung, ebenso wie die elektrochemische Reaktion, an der Oberfläche der Katalysepartikel stattfindet und das Produktwasser zuerst in gelöster Form entsteht. Der katalytische Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{catalytic,CL}$ gilt als ein durch Anpassung an Messdaten zu bestimmender Parameter (siehe dazu [Dehn 2012] und [Guo et al. 2013] im Kapitel Abschnitt 2.4.2).

2.3. Wasseraustrag von porösen Medien in den Gaskanal

Die Wassertropfen, die bisher durch die Porenstruktur der Gasdiffusionsschicht bis zu ihrem Außenrand transportiert wurden, erreichen nun eine Grenze, an der die Kapillarkraft nicht mehr wirken kann. Abb. 2.6 zeigt den Transportweg von Wasser, basierend auf den zwei Mechanismen Diffusion und Kapillarströmung, durch die porösen Medien bis hin zur Grenzschicht an der Kanaloberfläche. An dieser Oberfläche sammelt sich die Flüssigkeit, die aus den Poren kommt, zuerst in Form kleiner Tröpfchen. Diese drücken sich aufgrund der Kapillarkraft in den Freiraum des Gaskanals hinein. An der Schnittstelle wirken allerdings auch die Schubkraft des Gases auf die Tropfenoberfläche sowie die Viskositätskraft an den Kanalwänden. Sobald die Schubkraft die Viskositätskraft übersteigt, wird das Gleichgewicht der Kräfte gestört und die Tropfen werden mitgerissen ([Esposito 2010], [Esposito et al. 2010]).

Anders als in den porösen Medien spielt beim Wasseraustrag aus dem Gaskanal die Verdampfung der Flüssigkeit eine eher untergeordnete Rolle. Im Kaltstartbetrieb, insbesondere in der Aufwärmphase, ist die Temperaturdifferenz zwischen Gas und BPP zu gering, um den angesammelten Wasserfilm nennenswert zu verdampfen. Der Wasseraustrag im Gaskanal geschieht hauptsächlich durch die Gasspülung. Die Strömungsform dieser Gas-Flüssigkeit-Zweiphasenströmung kann entweder eine sich lösende Schichtenströmung sein oder, bei relativ hohen Gasgeschwindigkeiten (jedoch noch unterhalb der Turbulenzgrenze) und niedrigem Flüssigwassereinfluss, in Sprühform vorliegen ([Pohlschneider 2013]). Die Geschwindigkeit und die Durchströmungsrate der Tropfen hängen sehr stark von der Tropfeninstabilität im Gaskanal ab. Dabei spielt auch der durchschnittliche Porendurchmesser eines Tropfens eine Rolle. Bei mehreren Tropfen, die sich langsam übereinander lagern, vermischen sich die Effekte der Instabilität der Tropfen mit denen der Oberflächenspannung

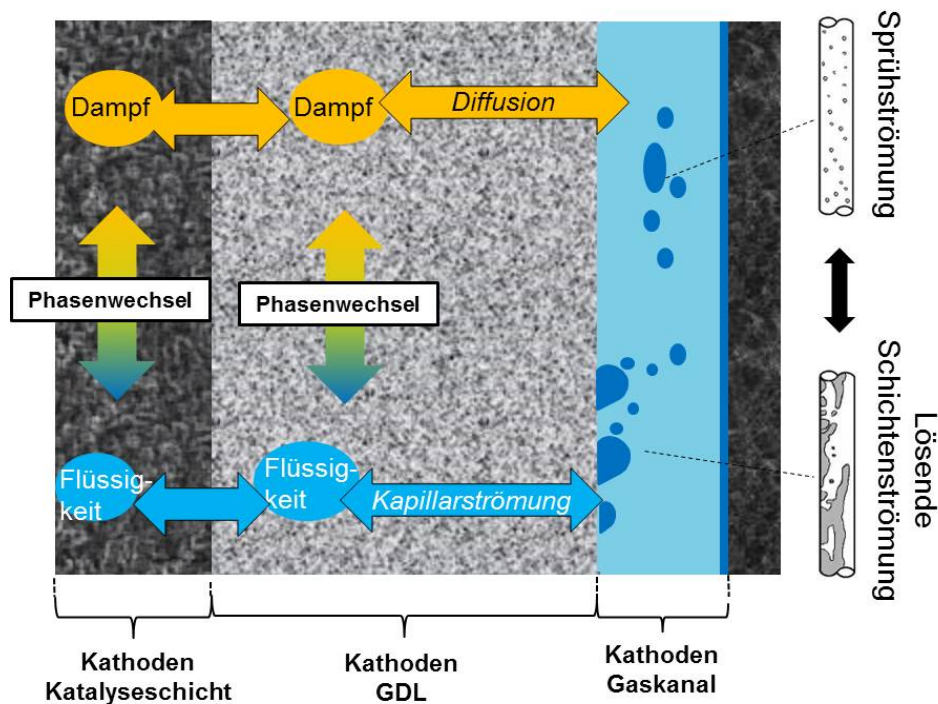


Abbildung 2.6: Wasseraustrag an der Gasdiffusionsschicht/Gaskanal Grenzfläche (mit möglichen Strömungsformen der Zweiphasenströmung im Gaskanal)

und die Kräftebilanz verändert sich. Um diese Effekte genauer untersuchen und für eine Stapelmodellierung beschreiben zu können, wurde mit Hilfe eines CFD-Modells in ANSYS Fluent die Zweiphasenströmung untersucht.

2.3.1. CFD-Simulation der Tropfenhysterese

Eine detaillierte Untersuchung der Zweiphasenströmung von mehreren Tropfen ist messtechnisch eine kaum zu meisternde Herausforderung, da die Rauigkeit der Gasdiffusionsschicht-Materialien die Ergebnisse stark beeinflusst. Als Alternative wird die CFD-Methode angewendet. Bereits die Studien von [Zhang et al. 2011] zeigen, dass die Anwendung von CFD-Programmen wie ANSYS Fluent eine gute Ersatzmethode darstellt, um die Bewegung von flüssigen Wassertropfen in Minikanälen mit porösen Wänden zu untersuchen. Die Volume-of-Fluid (kurz VOF) ist hierbei die am weitesten verbreitete Methode, die auch in der CFD-Software ANSYS Fluent direkt zur Verfügung steht. Für die Untersuchung eines geeigneten Schlupfmodells sowie die spätere Plausibilisierung wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Minikanalstruktur in ANSYS Fluent erstellt und damit anschließend die Zweiphasenströmung mit Wassereintritt am Boden des Minikanals simuliert (siehe Abb. 2.7). Der Simulationsaufbau sowie die Auswertung der CFD-Ergebnisse sind in [Pohlschneider 2013], [Seoane 2013] und [Kulkarni 2013] veröffentlicht. Im Anhang A sind der geometrische Modellaufbau eines Minikanals, der Aufbau eines T-Stücks, das in den Hauptgaskanal einmündet, sowie der Aufbau einer Abzweigung dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse aus der CFD-Berechnung erläutert.

Abb. 2.8 a) zeigt den zeitlichen Verlauf von mitgerissenen Wassertropfen im Gaskanal bei einer gegebenen Randbedingung. In Abb. 2.8 b) ist der Druckverlust und der Wasservolumenanteil über 0.2s zu sehen. Es zeigt sich eine deutliche periodische Schwankung. Die einzelnen

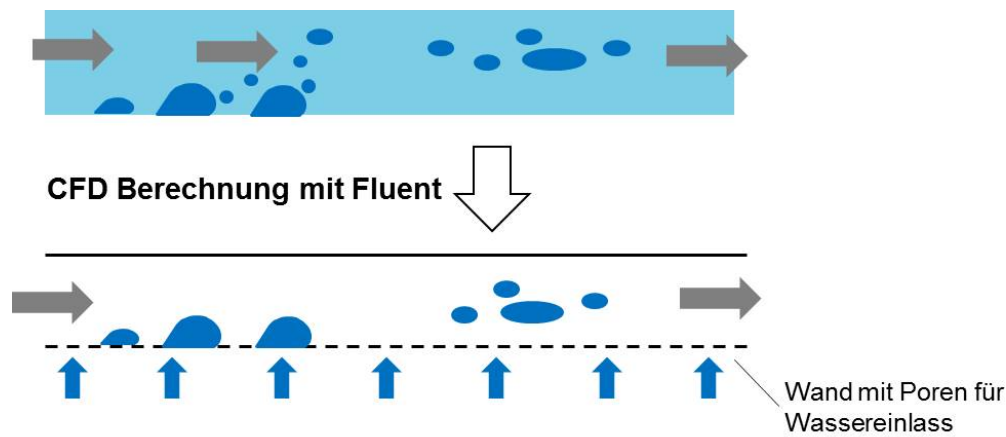


Abbildung 2.7: Einsetzen von CFD zur Analyse der Tropfenhysterese und Zweiphasenströmungscharakteristiken

hohen Druckverlustwertspitzen resultieren aus dem temporären Abfall des kinetischen Druckes des Gas-Flüssigkeit-Gemisches, der zum jeweiligen Zeitpunkt gerade aus dem betrachteten Gaskanalbereich austritt. Die Zeitkonstante der Zweiphasenströmung ist daher sehr klein, und wenn man nur den Mittelwert des Wasservolumenanteils betrachtet, so erscheint dieser innerhalb von 0.2s schon einen konstanten Wert erreichen zu können. Aus der CFD-Simulation wurde daher der Schluss gezogen, dass der Wasservolumenanteil im Kanal nach kurzer Regulierung um einen relativ konstanten Mittelwert pendelt. Dieser Mittelwert ist für Systemsimulation und Thermomanagement Studien viel bedeutender als die Zeitkonstante der periodischen Schwankung.

2.3.2. Vereinfachte Darstellung per Schlupfmodell

Würde man den sich über einen Zeitraum durchschnittlich ergebenden Wasservolumenanteil als Einflussfaktor der Zweiphasenströmung betrachten und dabei die dynamische Instabilität der Hysterese von den Wassertropfen vernachlässigen, dann reicht ein Kontrollvolumen über den betroffenen Gaskanalabschnitt für die Analyse aus Sicht der Systemebene aus. Mithilfe des Mittelwerts des Wasservolumenanteils sollte es nun möglich sein, den durchschnittlichen quasistationären Zweiphasenströmungszustand für einen konkreten Betriebspunkt zu beschreiben. Dies geschieht durch die Einbindung des Lockhart-Martinelli-Ansatzes für die Beschreibung des Zweiphasendruckverlusts und durch die Anwendung des linearen Darcy-Gesetzes für laminare Strömung.

1) Lockhart-Martinelli-Ansatz und Darcy-Gesetz

Um den gemittelten Druckverlust unter Berücksichtigung des Wasservolumenanteils zu beschreiben, wird in der Zweiphasenströmung der Martinelli-Parameter eingeführt. Diese Zahl beschreibt das Verhältnis der Druckverluste, die auftreten würden, wenn die Gasphase oder die Flüssigphase jeweils allein den Kanal durchströmen würde:

$$\chi^2 = \frac{\left(\frac{dp_l}{dx}\right)}{\left(\frac{dp_g}{dx}\right)} \quad (2.78)$$

a) Strömungsform : lösender Schichtenströmung

Gas: 2.94 m/s. Wasser Eintritt: 0.025 m/s. Temperatur: 20°C

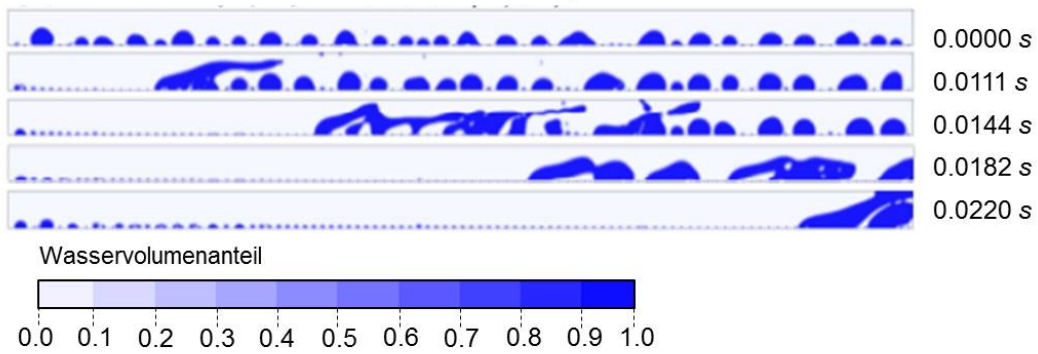
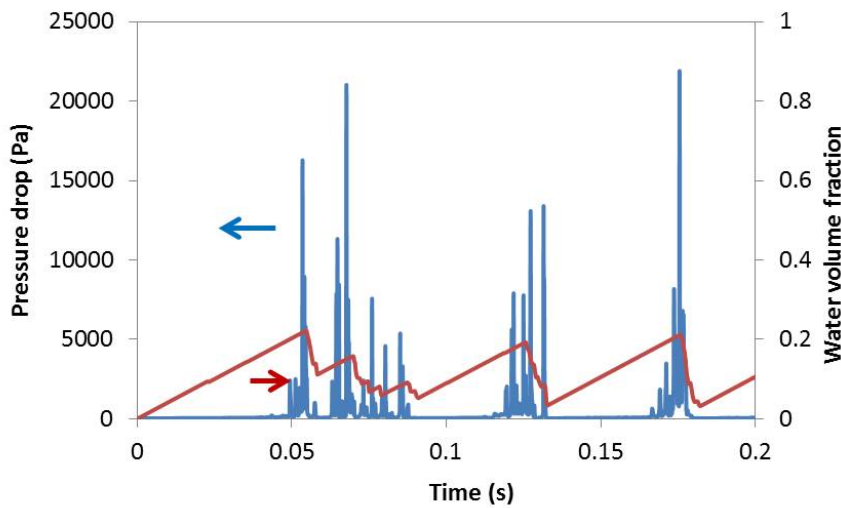

b) Zeitlicher Verlauf von Druckverlust und Wasservolumenanteil


Abbildung 2.8: Deformierung und Abriss von mehreren Tröpfchen unter verschiedenen Gasströmungsgeschwindigkeiten a) Strömungsform und b) Schwankungen im Druckverlust und im Wasservolumenanteil ([Seoane 2013])

wobei die Achse x die Länge entlang des Minikanals darstellt. Die Hagen-Poiseuille-Gleichung gibt den Druckverlust eines Fluids mit seiner scheinbaren Geschwindigkeit wieder:

$$\frac{dp_l}{dx} = - \frac{f_{darcy} \cdot \rho_l \cdot u_{sl}^2}{2 \cdot d_{channel}} \quad (2.79)$$

$$\frac{dp_g}{dx} = - \frac{f_{darcy} \cdot \rho_g \cdot u_{sg}^2}{2 \cdot d_{channel}} \quad (2.80)$$

Der Martinelli-Parameter kann durch Einführung der Beziehung zwischen dem Darcy-Reibungskoeffizienten und der Reynoldszahl der scheinbaren Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeit ($f_{darcy} \cdot Re = 64$ Gesetz von Hagen-Poiseuille) umformuliert

werden in:

$$\chi^2 = \frac{\left(\frac{dp_l}{dx}\right)}{\left(\frac{dp_g}{dx}\right)} = \frac{Re_g}{Re_l} \cdot \frac{\rho_l \cdot u_{sl}^2}{\rho_g \cdot u_{sg}^2} = \frac{u_{sl} \cdot \mu_l}{u_{sg} \cdot \mu_g} \quad (2.81)$$

wobei die Reynoldszahl $Re_g = \frac{\rho_g \cdot u_{sg} \cdot d_{channel}}{\mu_g}$ ist. Der Zweiphasendruck lässt sich durch einen weiteren Indikator, den Zweiphasenmultiplikator, aus dem einphasigen Druckverlust bei reiner Gasströmung errechnen:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{dp_g}{dx} \cdot \Phi_g^2 \quad (2.82)$$

Der Zweiphasenmultiplikator Φ_g^2 steht zum Lockhart-Martinelli-Parameter durch folgende Beziehungen in Verbindung ([Chisholm 1967])

$$\Phi_g^2 = 1 + C_\Phi \cdot \chi + \chi^2 \quad (2.83)$$

Der Parameter C_Φ wird als Chisholm-Faktor bezeichnet. Chisholm schlug für laminare Dampf-Wasser-Strömung den empirischen Wert 5 und für turbulente Strömung 16 vor. Diese Werte basieren auf seinen Erfahrungen mit größeren Kanaldurchmessern von über 1cm. Für die Zweiphasendruckverluste in Minikanälen unter 5mm Durchmesser wurden bereits viele experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Mehrere Beziehungen wurden in der Literatur gefunden, darunter die Beziehung von [Mishima und Hibiki 1996]:

$$C_\Phi = 21 \cdot (1 - e^{-319 \cdot d_{hyd}}) \quad (2.84)$$

[Zhang et al. 2004] modifizieren diese Beziehung zu

$$C_\Phi = 21 \cdot \left(1 - e^{-\frac{358 \cdot d_{hyd} \cdot \sqrt{g \cdot (\rho_l - \rho_g)}}{\sqrt{\sigma}}}\right) \quad (2.85)$$

[Lee und Mudawar 2005] geben eine andere Beziehung an, die mit den Zahlen Re und We der Flüssigphase berechnet wird:

$$C_\Phi = 2.16 \cdot Re_l^{0.047} \cdot We_l^{0.23} \quad (2.86)$$

Mitmilfe dieser empirischen Beziehungen werden im Rahmen dieser Dissertation die Zweiphasendruckverluste mit berechnetem einphasigen Druckverlust sowie der Zweiphasenmultiplikator mit dem CFD-Ergebnis verglichen. Die relativen Abweichungen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Abweichungen im Zweiphasendruck durch ausgewählte Chisholm-Faktoren ([Seoane 2013])

	Chisholm	Mishima & Hibiki	Zhang & Mishima	Lee& Mudawar
	$C_\Phi = 5$	Gleichung 2.84	Gleichung 2.85	Gleichung 2.86
Abweichung	29.87%	30.81%	41.86%	33.76%

Die kleinste Abweichung wird in Chisholms eigenem Modell erzielt. Allerdings ist dieser Wert ein fester und von der Geometrie unabhängiger Wert. Um den Einfluss von Geometrie- oder Materialeigenschaften für eine Anpassung zu berücksichtigen, ist es wünschenswert, solche

Aspekte in den Chisholm-Faktor einzubinden. Das Modell von Mishima und Hikibi liegt mit sehr geringer Abweichung direkt hinter dem von Chisholm, berücksichtigt aber den Faktor des Kanaldurchmessers. Eine solche Beziehung kann besser an andere Gaskanal-Geometrien angepasst werden. Daher wird die Mishima- und Hikibi-Korrelation als Basis der späteren Systemsimulation verwendet.

Die Bewegung von Flüssigkeit in porösen Medien kann durch das Darcy-Gesetz dargestellt werden. Das Darcy-Gesetz beschreibt die stationäre Permeationsgeschwindigkeit eines Fluids durch ein poröses Medium oder die Barriere in Abhängigkeit zu dem aufgebauten hydraulischen bzw. statischen Druckabfall:

$$u_g = -\frac{K_g}{\mu_g} \cdot \frac{dp_g}{dx} \quad (2.87)$$

$$u_l = -\frac{K_l}{\mu_l} \cdot \frac{dp_l}{dx} \quad (2.88)$$

Mithilfe des Darcy-Gesetzes lässt sich die dynamische Massenbilanz von Flüssigkeiten im Minikanal durch folgende Beziehung beschreiben:

$$\rho_l \cdot V_{channel} \cdot \frac{d\varepsilon_l}{dt} = \dot{m}_{l,in} - \dot{m}_{l,out} \quad (2.89)$$

Der flüssige Wassermassenstrom, der in den simulierten Minikanal eintritt, kann mittels des gegebenen Durchmessers der Einlassporen und der Dichte berechnet werden:

$$\dot{m}_{l,in} = \rho_l u_l A_{pore,GC/GDL} \quad (2.90)$$

Um die obige Massenbilanz für das flüssige Wasser zu lösen, wird eine Beziehung zwischen dem Martinelli-Parameter und dem Wasservolumenanteil ($\varepsilon_l = f(\chi^2)$) gebraucht.

3) Schlupfmodell für den Minikanal

Diese physikalische Beziehung $\varepsilon_l = f(\chi^2)$ wird als Schlupfmodell für Luft-Wasser-Gemische bezeichnet. In diesem Schlupfmodell wird ein Schlupffaktor S verwendet, der das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen der tatsächlichen Gasgeschwindigkeit und der tatsächlichen Flüssigkeitsgeschwindigkeit (siehe Abb. 2.9) beschreibt. Dieser Faktor ist auf den jeweiligen Volumenanteil bezogen:

$$S = \frac{u_g}{u_l} = \frac{u_{sg}\varepsilon_g}{u_{sl}\varepsilon_l} \quad (2.91)$$

In manchen Veröffentlichungen, wie z.B. in [Zhang et al. 2009], wird diese Beziehung umgangssprachlich auch als Gas-Holdup-Modell bezeichnet. Im Gas-Holdup werden die Volumenströme der beiden Phasen verglichen:

$$\beta_G = \frac{Q_g}{Q_l + Q_g} \quad (2.92)$$

wobei hier Q_g und Q_l die volumetrische Durchflussrate des Gases und der Flüssigkeit darstellen. Es ist zu erkennen, dass der Schlupf in direkter Verbindung zu den Gas-Holdup-Modellen steht:

$$S = \frac{u_g}{u_l} = \frac{u_{sg}\varepsilon_g}{u_{sl}\varepsilon_l} = \frac{u_{sg}(1 - \varepsilon_l)}{u_{sl}\varepsilon_l} = \frac{Q_g(1 - \varepsilon_l)\rho_l}{Q_l\varepsilon_l\rho_g} \quad (2.93)$$

Das Verhältnis der Volumenströme kann auch mit χ^2 beschrieben werden:

$$\frac{Q_g}{Q_l} = \frac{1}{\chi^2} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_l} \cdot \frac{\mu_l}{\mu_g} \quad (2.94)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.94 in Gleichung 2.93 ergibt sich

$$S = \frac{1}{\chi^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \cdot \frac{\mu_l}{\mu_g} \quad (2.95)$$

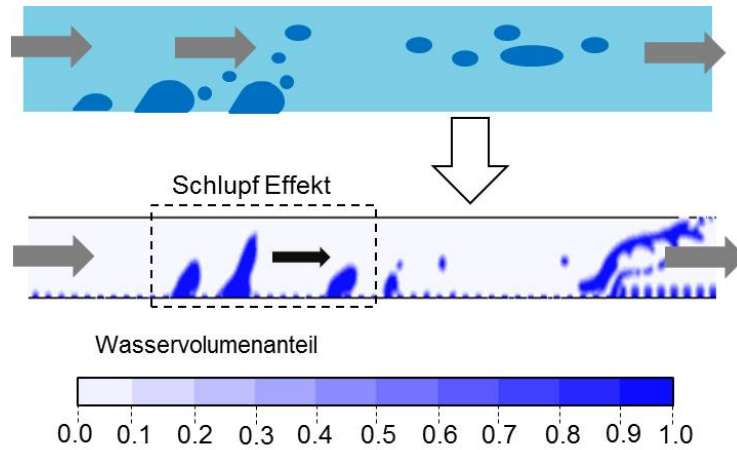


Abbildung 2.9: Beschreibung der Zweiphasenströmung und der zweiphasigen Druckverluste mit dem Schlupfansatz

Aufgabe ist es nun, nach heutigem Stand der Technik ein geeignetes Gas-Holdup-Modell für den PEM-Brennstoffzellenstapel auszulegen. Die Beziehung zwischen Gas und Flüssigkeit in Minikanälen wurde bereits in vielen Forschungen untersucht. Die Beziehung von Lockhart-Martinelli für Kanäle in Wärmeübertragern kann wie folgt dargestellt werden:

$$\varepsilon_g = \frac{0.45(Q_g/Q_l)^{0.65}}{1 + 0.45(Q_g/Q_l)^{0.65}} \quad (2.96)$$

Der Koeffizientwert 0.45 und die Potenzzahl 0.65 basieren auf der statistischen Datenauswertung von durchgeführten Versuchen. Auf ähnliche Weise haben Kawahara u.a. in [Kawahara et al. 2002] eine Beziehung für Minikanäle aus porösem Material mit einem Wassereinlass von 0.1mm Durchmesser erstellt:

$$\varepsilon_g = \frac{0.03\beta_G^{0.5}}{1 - 0.97\beta_G^{0.5}} \quad (2.97)$$

Wobei anzumerken ist, dass in beiden Beziehungen der Gasvolumenanteil verwendet wurde, der in $\varepsilon_g = 1 - \varepsilon_l$ steht. Um die Beziehung an die CFD-Ergebnisse anzupassen, müssen

laut [Seoane 2013] und [Kulkarni 2013] die Potenzen der Koeffizienten modifiziert werden. [Seoane 2013] führt folgende Anpassung durch mit dem Ziel, akzeptable Abweichungen zum ausgewerteten CFD zu erhalten:

$$\varepsilon_{g,modL-M} = \frac{0.88 \cdot (Q_g / Q_l)^{0.75}}{1 + 0.88(Q_g / Q_l)^{0.75}} \quad (2.98)$$

$$\varepsilon_{g,modKawahara} = \frac{0.11 \cdot \beta_G^{0.2}}{1 - 0.89\beta_G^{0.2}} \quad (2.99)$$

Die Abweichungen zu den CFD-Ergebnissen aus [Seoane 2013] sind in Abb. 2.10 und Abb. 2.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch die Anpassung der Koeffizienten eine akzeptable Abweichung von unter 10% erreicht wird.

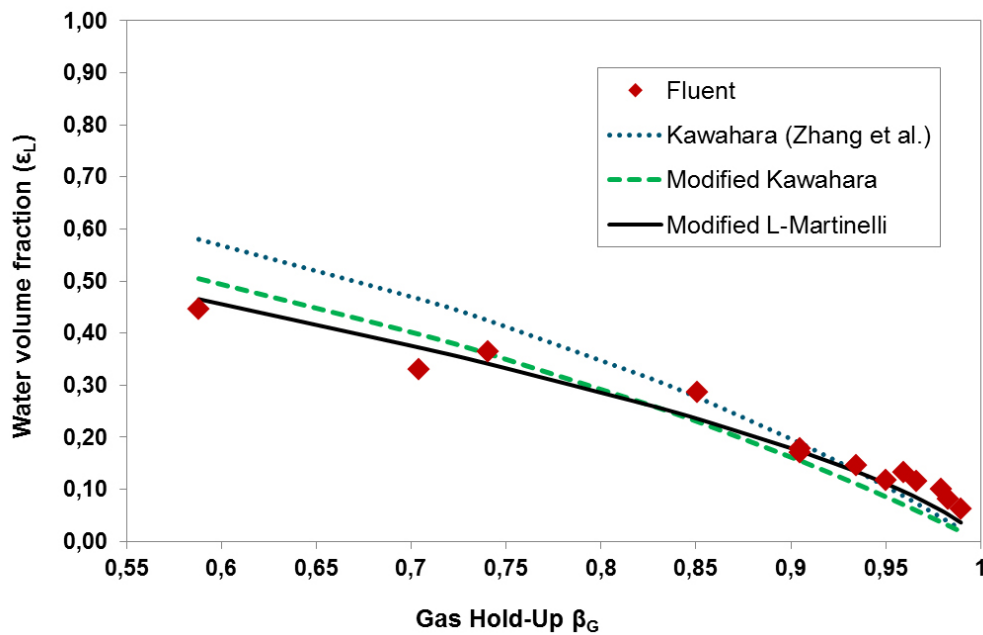


Abbildung 2.10: Wasservolumenanteil Modellabweichungen zur CFD-Berechnung

3) Umformulierung in $\chi^2 = f(\varepsilon_l)$

Die modifizierten Lockhart-Martinelli- und Kawahara-Beziehungen lassen sich mit der χ^2 Zahl in die Form $\chi^2 = f(\varepsilon_l)$ umformulieren:

$$\chi_{modL-M}^2 = \frac{\mu_l}{\mu_g} \cdot \left(\frac{0.88 \cdot (1 - \varepsilon_g)}{\varepsilon_g} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (2.100)$$

$$\chi_{modKawahara}^2 = \frac{\mu_l}{\mu_g} \cdot \left(\left(\frac{0.11 + 0.89 \cdot \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \right)^5 - 1 \right) \quad (2.101)$$

Die oben genannten modifizierten Gas-Holdup-Modelle werden nun in die dynamische Massenbilanz Gl.2.89 eingesetzt und anschließend mit dem Tropfenhystere-Verlauf aus der

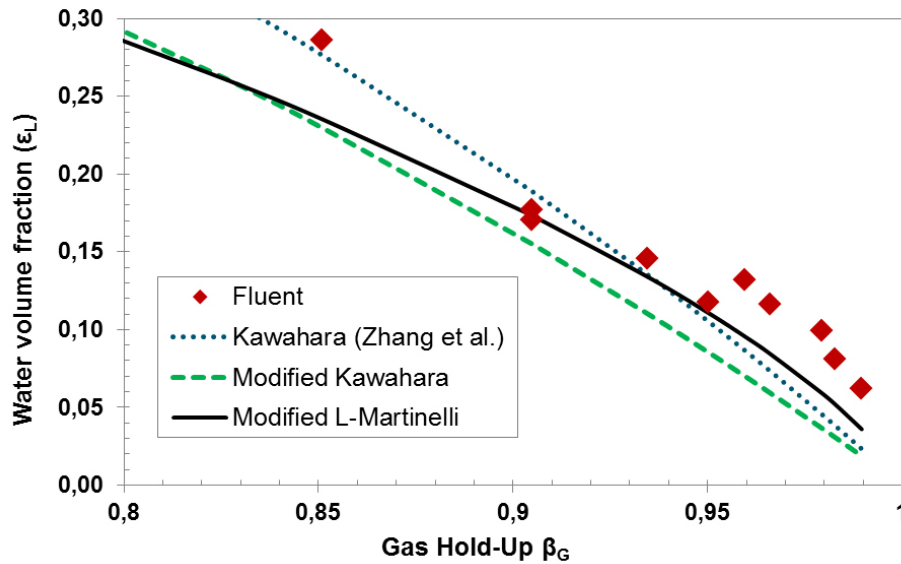


Abbildung 2.11: Wasservolumenanteil Modellabweichungen zur CFD Berechnung (Zoombereich $\varepsilon_l < 0.2$)

CFD-Simulation verglichen. Der Vergleich ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die durchschnittlichen Abweichungen sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Die mittleren Abweichungen zu den CFD-Mittelwerten sind gering. Somit können im Rahmen einer Systemsimulation also auch Prognosen von quasi-stationärem Druckverlust im jeweiligen Betriebspunkt gegeben werden. Wichtig ist dabei die Anmerkung dass aus der CFD Simulation berechnete Fit-Parameter verwendet werden müssen, die für eine bestimmte Porenstruktur der Gasdiffusionsschicht und Gaskanal Durchmesser Bereich gelten würden. Eine weiterführende physikalische Berechnung der empirischen Fit-Parametern würde zu einer detaillierten Analyse der (über Tropfenvolumen integrierten) dynamischen Impulskraftbilanz führen, die außerhalb des Rahmens dieser Dissertation gehen.

Tabelle 2.2: Abweichungen der berechneten mittleren Wasservolumenanteile (basierend auf vereinfachten Darcy-Gesetzen), zum Durchschnittswert aus der CFD-Simulation (Randbedingung Lufteintritt 2.94 m s^{-1} und Wassereintritt 0.075 m s^{-1} wie in Abb. 2.12)

	Modifizierte Kawahara	Modifizierte Lockhart-Martinelli
	$\chi_{modKawahara}^2 = \frac{\mu_l}{\mu_g} \cdot \left(\left(\frac{0.11 + 0.89 \cdot \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \right)^5 - 1 \right)$	$\chi_{modL-M}^2 = \frac{\mu_l}{\mu_g} \cdot \left(\frac{0.88 \cdot (1 - \varepsilon_g)}{\varepsilon_g} \right)^{\frac{4}{3}}$
Abweichung	9.28%	5.12%

Für andere Randbedingungen wird hier auf die Auswertung von [Pohlschneider 2013] und [Seoane 2013] verwiesen, die mehr als 30 Randbedingungen (Lufteintritt von 1.47 m s^{-1} bis 5.88 m s^{-1} , Wassereintritt zwischen 0.015 m s^{-1} und 0.25 m s^{-1} sowie Temperaturen zwischen 10°C und 60°C) berücksichtigt haben. Bei [Seoane 2013] erreicht die vorgeschlagene modifizierte Lockhart-Martinelli-Beziehung die kleinste Abweichung.

4) Plausibilisierung der CFD-Berechnungsergebnisse

Zum Zweck der Plausibilisierung wurde die oben beschriebene Methodik, basierend auf dem Darcy-Gesetz und Gas-Holdup-Modellen, mit anderen Randbedingungen aus publizierten

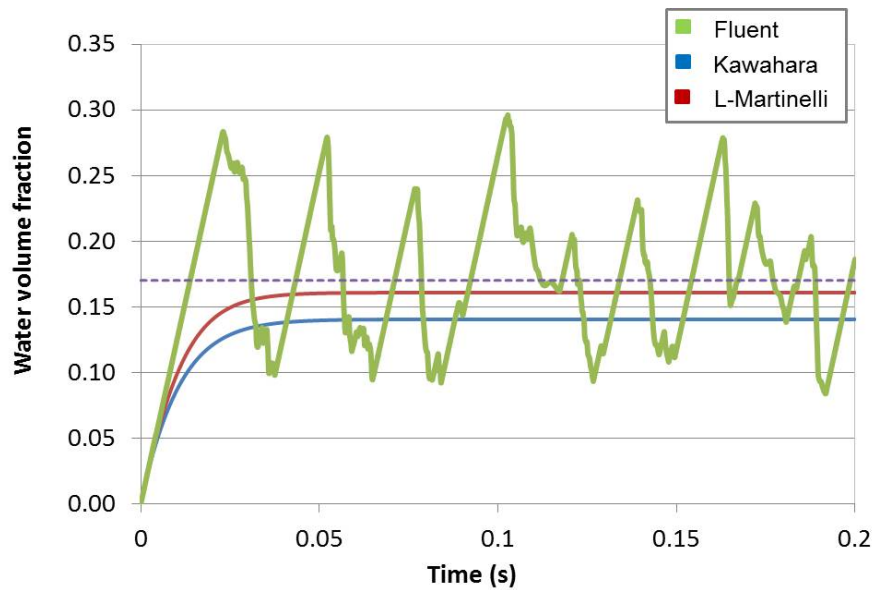


Abbildung 2.12: Verlauf des gemittelten Wasservolumenanteils per Gas-Holdup-Modelle und Vergleich mit einem CFD-Ergebnis (Randbedingung Lufteintritt 2.94 m s^{-1} , Wassereintritt 0.075 m s^{-1})

Literaturwerten abgeglichen. Im Rahmen der Berechnung von Wassereinlassgeschwindigkeiten von [Lu et al. 2011] wurden zwei weitere CFD-Simulationen mit demselben Minikanal-Modell berechnet. Zu den ausgewerteten Zweiphasen-Multiplikatoren siehe Abb. 2.13.

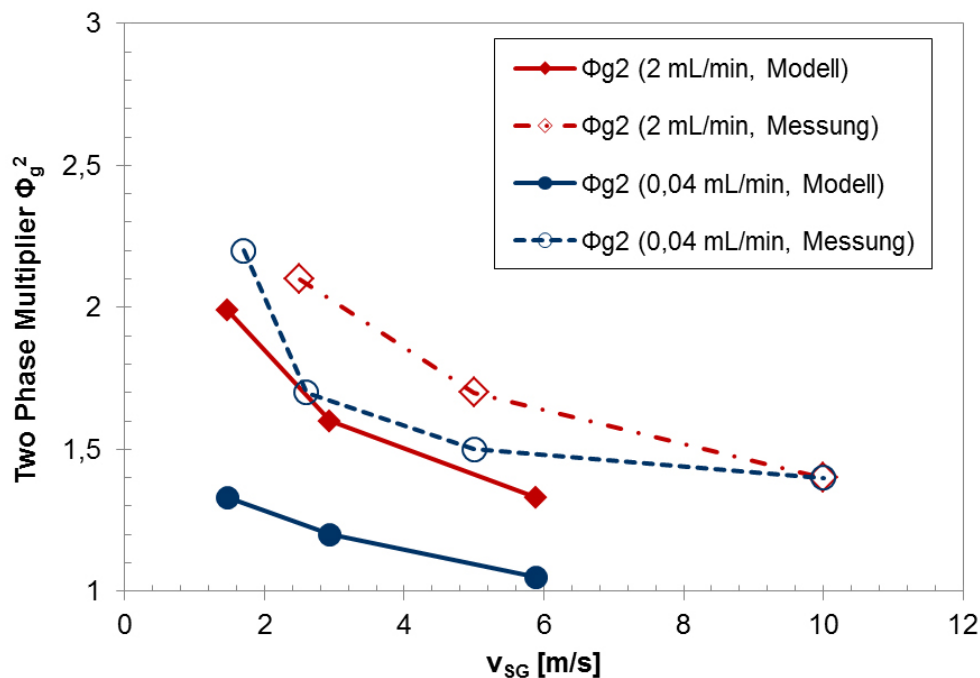


Abbildung 2.13: Berechneter ϕ_g^2 mit Randbedingungen aus der Literatur und Vergleich mit den Messwerten von [Lu et al. 2011]

Die größte Abweichung bei niedrigeren Wassereinlassgeschwindigkeiten beträgt ca. 30%, ist jedoch fast in derselben Größenordnung wie die Werte in Tabelle 2.1. Diese Tatsache deutet

darauf hin, dass der Chisholm-Faktor C_ϕ weiterhin eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung des Zweiphasendruckverlusts spielt.

2.3.3. Ersatzschaltbild für den Schlupf

In Abb. 2.14 ist das Ersatzschaltbild für die Zweiphasenströmung im Gaskanal zu sehen. Ähnlich wie die Enthalpie eines Festkörpers in porösen Medien wird in diesem Ersatzschaltbild der Wasserfilm an der Oberfläche der Bipolarplatte mit einem sehr kleinen Abschnitt derselben Platte wie eine Enthalpiegröße H_{AGC} und H_{CGC} zusammengefasst.

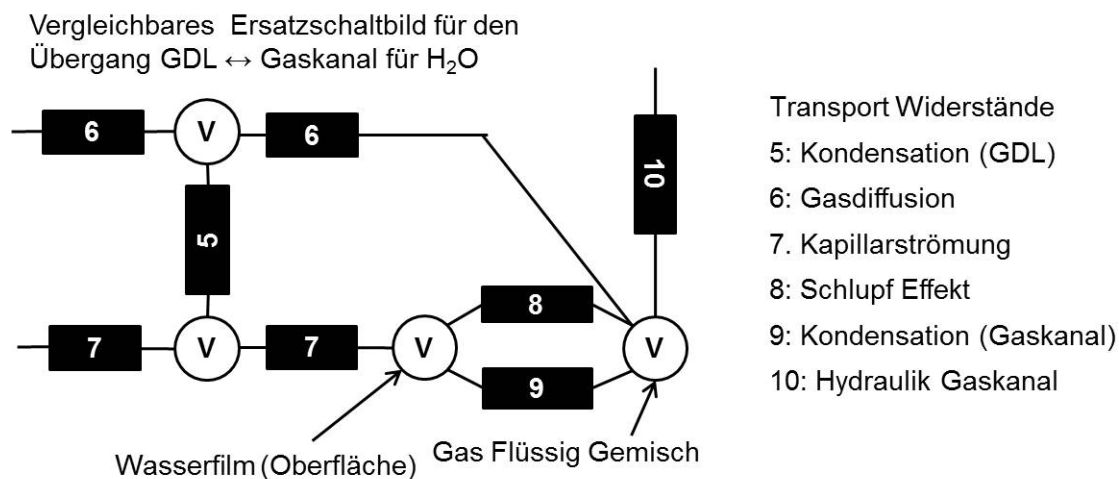


Abbildung 2.14: Ersatzschaltbild für den Wasseraustrag an der Grenzoberfläche zwischen Gasdiffusionsschicht und Gaskanal

1) Effektiver (korrigierter) Wasservolumenanteil

Zusätzlich zu dem bereits erwähnten Volumenanteil von Flüssigwasser im Gaskanal, das mitgerissen wird, muss auch der immobilie Wasserfilmanteil auf der Gasdiffusionsschichtoberfläche berücksichtigt werden. Daher wird die Beziehung $\chi^2 = f(\varepsilon_l)$ um den Term $s_{l,GC}$ erweitert, um somit den effektiven Wasservolumenanteil in der Zweiphasenströmung betrachten zu können:

$$\varepsilon_{l,eff} = (1 - s_{l,GC}) \cdot \varepsilon_l \quad (2.102)$$

$s_{l,GC}$ ist der Volumenanteil des Flüssigfilms (nicht in Festform) im Gaskanal:

$$s_{l,GC} = \frac{m_{Film,GC} \cdot x_{GC}}{\rho_l \cdot V_{GC}} \quad (2.103)$$

Der korrigierte Gasvolumenanteil beträgt:

$$\varepsilon_{g,eff} = 1 - \varepsilon_{l,eff} \quad (2.104)$$

Je höher der $s_{l,GC}$ Wert, desto geringer die effektive Querschnittsfläche der Zweiphasenströmung und daher auch desto kleiner der $\varepsilon_{l,eff}$ Wert.

2) Hydraulischer Massenstrom

Der gesamte hydraulische Massenstrom setzt sich aus den gasförmigen und flüssigen Teilströmen zusammen:

$$\dot{m}_{hyd} = \dot{m}_{hyd,l} + \dot{m}_{hyd,g} \quad (2.105)$$

wobei $\dot{m}_{hyd,g}$ zur Berechnung des üblichen einphasigen Strömungs- und Druckverlustes benötigt wird. Der hydraulische Massenstrom der ausgetragenen Flüssigkeit beträgt:

$$\dot{m}_{hyd,l} = \dot{m}_{hyd,g} \cdot \left(\chi^2 \cdot \frac{\mu_g}{\mu_l} \right) \quad (2.106)$$

Die Geschwindigkeit des Gases und der Flüssigkeit ist jeweils vom korrigierten Gasvolumenanteil abhängig:

$$u_{sg, \phi_g^2} = \frac{\dot{m}_{hyd,g}}{A_{hyd} \cdot \rho_g} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{g,eff}} \quad (2.107)$$

$$u_{sl, \phi_g^2} = \frac{\dot{m}_{hyd,l}}{A_{hyd} \cdot \rho_l} \cdot \frac{1}{1 - \varepsilon_{g,eff}} \quad (2.108)$$

Der durch die Schubkraft mitgerissene Flüssigkeitsstrom lässt sich somit folgendermaßen berechnen:

$$\dot{m}_{Purge} = (A_{hyd} \cdot s_{l,GC}) \cdot n_{GC} \cdot u_{sl, \phi_g^2} \cdot \rho_l \quad (2.109)$$

wobei hier im Sinne einer Annäherung die gemittelte Purgegeschwindigkeit gleich u_{sl, ϕ_g^2} und die gespülte Querschnittsfläche ($A_{hyd} \cdot s_{l,GC}$) ist.

2.3.4. Enthalpieströme im Gaskanal

Die Stoffeigenschaften des Zweiphasengemisches sind nicht nur abhängig vom Mischungsverhältnis zwischen Gas und Flüssigkeit, sondern auch von der Schlupfgeschwindigkeit des Gemisches. Es wird daher eine Korrelationen gebraucht, die den korrigierten Enthalpiestrom beschreibt, der von einem Kontrollvolumen zum nächsten transportiert wird. Der Informationsfluss zwischen Schlupf und spezifischer Enthalpie wird im Folgenden in Anlehnung an die Arbeit von [Möhlenkamp 2009] über Instabilitäten in der Zweiphasenströmung von Kältemitteln, beschrieben.

a) Enthalpie in der Zweiphasenströmung

Der Schlupf verursacht zwei unterschiedliche spezifische Enthalpiewerte: einen für den lokalen und einen für den konvektiven Zustand. Entsprechend gibt es einen lokalen und einen konvektiven Feuchtigkeitsgrad. Der konvektive relative Feuchtigkeitsgrad kann deutlich über dem lokalen Feuchtigkeitsgrad liegen, auch wenn die lokale relative Feuchtigkeit noch nicht den Sättigungszustand erreicht hat. Die Modellannahme, dass die Schubkraft und das resultierende Mitreißen von Tröpfchen der hauptsächliche Grund von Flüssigwasseraustrag ist und nicht der Phasenwechsel, wird durch die in der Realität beobachtete Zweiphasenströmung von Luft-Wasser-Gemischen unterhalb des Siedepunkts gerechtfertigt. Die konvektiven

Zustandsgrößen werden mithilfe der folgenden Beziehung berechnet:

$$h_s = (1 - q_s) \cdot h_l + q_s \cdot h_v \quad (2.110)$$

h_s ist die konvektive Schlupfenthalpie (slip enthalpy) der Gasströmung, die über den Rand des Kontrollraums transportiert wird. q_s ist der Strömungsdampfgehalt und ist definiert als:

$$q_s = \frac{\rho_v \cdot S \cdot \varepsilon_g}{\rho_l \cdot (1 - \varepsilon_g) + \rho_v \cdot S \cdot \varepsilon_g} \quad (2.111)$$

h_v ist die lokale spezifische Enthalpie des gasförmigen Teils des Gasgemisches mit ausschließlich dampfförmigem Wasser und h_l ist die lokale spezifische Enthalpie des rein flüssigen Wassers. Für ein Vier-Komponenten-Gasgemisch, das N_2 , O_2 , H_2 , und H_2O Wasserdampf beinhaltet, lautet folgende Formulierung:

$$h_v = \frac{(h_{N_2} \cdot \xi_{N_2} + h_{O_2} \cdot \xi_{O_2} + h_{H_2} \cdot \xi_{H_2} + h_{H_2O,v} \cdot \xi_{H_2O,v})}{\xi_{N_2} + \xi_{O_2} + \xi_{H_2} + \xi_{H_2O,v}} \quad (2.112)$$

$$h_l = h_{H_2O,v} - \Delta h_{H_2O,v} \quad (2.113)$$

$\Delta h_{H_2O,v}$ ist die Verdampfungsenthalpie des reinen Wassers. Zur Bestimmung von h_v muss der Massenanteil der jeweiligen Gaskomponenten bekannt sein. Die Stoffdatenbibliothek von [Richter 2008] und [Schulze 2013] wird hier verwendet, um die Massenanteile ξ_{N_2} , ξ_{O_2} , ξ_{H_2} , $\xi_{H_2O,v}$ und $\xi_{H_2O,l}$ im Gleichgewichtszustand zu berechnen. Mit diesen Informationen kann der Massenanteil-Array des Gasgemisches ohne flüssiges Wasser $\vec{\xi}_v$ sowie der Massenanteil-Array des Gasgemisches bei nur flüssigem Wasser $\vec{\xi}_l$ beschrieben werden:

$$\vec{\xi}_v = \{\xi_{N_2}, \xi_{O_2}, \xi_{H_2}, \xi_{H_2O,v}\} \quad (2.114)$$

$$\vec{\xi}_l = \{0, 0, 0, \xi_{H_2O,l}\} \quad (2.115)$$

Mit den Informationen über die Zusammensetzung des Gas-Flüssigkeit-Gemisches, kann nun, ähnlich wie bei der konvektiven Enthalpie h_s , die konvektive Zusammensetzung der Zweiphasenströmung $\vec{\xi}_{i,s}$ bestimmt werden:

$$\vec{\xi}_{i,s} = (1 - q_s) \cdot \vec{\xi}_l + q_s \cdot \vec{\xi}_v \quad (2.116)$$

b) Dichte des Gas-Flüssigkeit-Gemisches im Gleichgewicht

Die Dichte des Gas-Flüssigkeit-Gemisches im Gleichgewicht (ohne makroskopische Tropfen) in der Zweiphasenströmung beträgt:

$$\rho_{GC} = \varepsilon_g \cdot \rho_g + (1 - \varepsilon_g) \cdot \rho_l. \quad (2.117)$$

Mit der zeitlichen Änderung des Druckes $\frac{dp}{dt}$, der Zusammensetzung $\frac{d\zeta}{dt}$ und der spezifischen Enthalpie $\frac{dh_g}{dt}$ ist gleichzeitig auch eine dynamische Änderung der Gasdichte verbunden:

$$\frac{d\rho_g}{dt} = \left(\frac{\partial\rho_g}{\partial h_g}\right)_{p,\zeta_i} \cdot \frac{dh_g}{dt} + \left(\frac{\partial\rho_g}{\partial p}\right)_{h,\zeta_i} \cdot \frac{dp_g}{dt} + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial\rho_g}{\partial \zeta_i}\right)_{h,p} \cdot \frac{d\zeta_i}{dt} \quad (2.118)$$

Die Terme $\left(\frac{\partial\rho}{\partial h}\right)_{p,\zeta_i}$, $\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_{h,\zeta_i}$, $\left(\frac{\partial\rho}{\partial \zeta_i}\right)_{h,p}$ stellen unterschiedliche Stoffeigenschaften des Gasgemisches dar, die unter Hinzuziehung der Freiheitsgrade p , h_g sowie der Zusammensetzung-Array $\{\zeta_{N_2}, \zeta_{O_2}, \zeta_{H_2}, \zeta_{H_2O}\}$ durch Zustandgleichungen und Ableitungen definiert werden. In der Zweiphasenströmung muss jedoch der Volumenanteil von Gas und Flüssigkeit für die gesamte dynamische Massenbilanz im Gaskanal und somit auch für die zeitliche Änderung der Dichte des Gas-Flüssigkeit-Gemisches berücksichtigt werden. Daher wird die Bestimmung der Dichteänderung im Zweiphasengemisch um den Aspekt des Flüssigkeitsanteils erweitert:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{d(\varepsilon_g \cdot \rho_g + (1 - \varepsilon_g) \cdot \rho_l)}{dt} \\ &= \varepsilon_g \cdot \frac{d\rho_g}{dt} + (1 - \varepsilon_g) \cdot \frac{d\rho_l}{dt} + (\rho_g - \rho_l) \cdot \frac{d\varepsilon_g}{dt} \end{aligned} \quad (2.119)$$

Die Dichteänderung der Flüssigkeit kann durch ihren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Temperaturänderung berechnet werden. Im Gleichgewicht ist die Temperatur der mitgerissenen mikroskopischen Flüssigkeiten gleich derjenigen des Gasgemisches:

$$\frac{d\rho_l}{dt} = -\beta_l \cdot \rho_l \cdot \frac{dT_l}{dt} = -\beta_l \cdot \rho_l \cdot \frac{dT_g}{dt} = -\beta_l \cdot \rho_l \cdot \left(\frac{dh_g}{dt} \cdot \frac{1}{c_{p,g}}\right) \quad (2.120)$$

Die zeitliche Ableitung von ε_g lässt sich nun mit der Ableitung der lokalen Enthalpie h und des Drucks p herleiten:

$$\frac{d\varepsilon_g}{dt} = \frac{d\varepsilon_g}{dh} \cdot \frac{dh}{dt} + \frac{d\varepsilon_g}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (2.121)$$

Diese Gleichung lässt erkennen, dass keine oder nur eine vernachlässigbar geringe funktionale Abhängigkeit zwischen Druck und Gasvolumenanteil herrscht, solange der Druck nicht nennenswert geändert wird, um den Sättigungspartialdruck von Wasser zu beeinflussen (theoretisch würde erst ein Druck über 10 bar einen Einfluss besitzen). Aus diesem Grund wird hier $\frac{d\varepsilon_g}{dp} = 0$ gesetzt. Für $\frac{d\varepsilon_g}{dh}$ gilt nun die Herleitung:

$$\varepsilon_g = \frac{\rho_l \cdot (h_l - h)}{\rho_g \cdot (h - h_v) + \rho_l \cdot (h_l - h)} \rightarrow \frac{d\varepsilon_g}{dh} = \frac{\frac{\rho_g}{\rho_l \cdot (h - h_l)} - \frac{\rho_g \cdot (h - h_v)}{\rho_l \cdot (h - h_l)^2}}{\left[\frac{\rho_g \cdot (h - h_v)}{\rho_l \cdot (h - h_l)} - 1\right]^2} \quad (2.122)$$

Um die mitgerissenen flüssigen Wassertropfen, die sich noch nicht im Gleichgewicht befinden, im Schlupf zu berücksichtigen (für den Fall, dass die relative Feuchtigkeit noch unter 100% liegt, aber trotzdem Wasser ausgepurgt wird), wird der Dampfgehalt um den effektiven Wasservolumenanteil im Gaskanal erweitert, indem ε_g und q_s durch $\varepsilon_{g,eff}$ und $q_{s,eff}$ ersetzt

wird:

$$q_{s,eff} = \frac{\rho_v \cdot S \cdot \varepsilon_{g,eff}}{\rho_l \cdot (1 - \varepsilon_{g,eff}) + \rho_v \cdot S \cdot \varepsilon_{g,eff}} \quad (2.123)$$

c) Phasenwechsel im Gaskanal

Zwar ist der Einfluss des Phasenwechsels im Gaskanal verhältnismaßig gering im Vergleich zur Gasspülung. Um jedoch alle physikalischen Effekte in die Energiebilanz einzubeziehen, müssen auch die Kondensation und die Verdunstung berücksichtigt werden. Der Phasenwechsel im Gaskanal, ähnlich wie der in den porösen Schichten, setzt sich aus den Kondensations- und Verdampfungsströmen zusammen. Der Stofftransportkoeffizient ist mit der Sherwoodzahl, die in Analogie zum Wärmetransport steht, verknüpft.

$$\dot{m}_{cond,GC} = \begin{cases} \beta A_{H_2O,GC} \cdot \Psi_{Film,GC} \cdot (1 - s_{GC}) \cdot (c_{H_2O,GC} - c_{H_2O,GC}^{sat}) \cdot M_{H_2O}, & (c_{H_2O,GC} > c_{H_2O,GC}^{sat}) \\ 0, & (c_{H_2O,GC} \leq c_{H_2O,GC}^{sat}) \end{cases} \quad (2.124)$$

$$\dot{m}_{evap,GC} = \begin{cases} \beta A_{H_2O,GC} \cdot s_{GC} \cdot (c_{H_2O,GC}^{sat} - c_{H_2O,GC}) \cdot M_{H_2O}, & (c_{H_2O,GC}^{sat} > c_{H_2O,GC}) \\ 0, & (c_{H_2O,GC}^{sat} \leq c_{H_2O,GC}) \end{cases} \quad (2.125)$$

Die Konzentrationen $c_{H_2O,GC}^{sat}$ und $c_{H_2O,GC}$ (beide in der Gasphase) lassen sich wie folgt bestimmen:

$$c_{H_2O,GC}^{sat} = \frac{p_{H_2O}^{sat}}{R \cdot T_{GC}} \quad (2.126)$$

$$c_{H_2O,GC} = \rho_{GC} \cdot \zeta_{H_2O,v} \quad (2.127)$$

$\Psi_{Film,GC}$ bezeichnet den Film Curvature Ratio, der die Deformation des Tropfens unter Einwirkung der Schubkraft und der Viskositätskraft berücksichtigt. Abb. 2.15 zeigt hier die Deformation des Tropfens.

[Polverino et al. 2013] verknüpften diese Geometrie der Deformation mit der Masse des Tropfens und bestimmten auf analytische Weise die Oszillation und das Ablösen eines Tropfens. Der Film Curvature Ratio zeigt das Verhältnis zwischen der Oberflächenspannweite und dem Durchmesser eines Tropfens:

$$\Psi_{Film,GC} = \frac{d_{drop}}{l_{drop}} \quad (2.128)$$

d_{drop} bezeichnet den durchschnittlichen Durchmesser eines Tropfens und l_{drop} die Spannlänge des Tropfens nach der Deformierung. Dieser Wert gibt die maximale Deformierung wieder, wenn das Maximum des Benetzungsgrades im Gaskanal erreicht ist. Der maximale Benetzungsgrad wurde nach den CFD-Simulationen empirisch auf 0.6 geschätzt. Das würde bedeuten, 60% der Stoffübergangsfläche zwischen Gasdiffusionsschicht und Gaskanal sind von Flüssigkeit bedeckt.

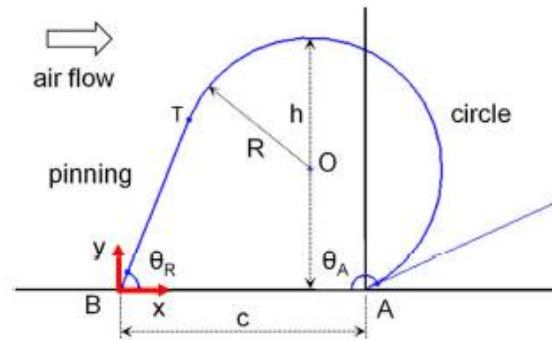


Abbildung 2.15: Deformation der Geometrie eines Tropfens im Gaskanal unter dem Einfluss der Gasströmung. (Bearbeitetes Bild nach [Polverino et al. 2013])

Basierend auf der CFD-Simulation und der detaillierten Auswertung von CFD und Kräftebilanzierung durch [Esposito 2010] erkennt [Seoane 2013] in seiner Arbeit, dass die Film Curvature Ratio $\Psi_{Film,GC}$ kurz vor dem Abriss des Tropfens für bestimmte Kontaktwinkel relativ konstant bleibt, unabhängig von der Gasgeschwindigkeit. Auch die Temperatur im Bereich 0°C - 70°C zeigte einen vernachlässigbar geringen Einfluss (siehe Abriss der Tropfenbewegung). Mit Hilfe der Deformationsanalyse nach [Esposito 2010] und den Berechnungen von [Seoane 2013] wird der $\Psi_{wet,GC}$ auf 1.578 geschätzt. Dieser Schätzwert wird durchgängig in dieser Dissertation verwendet, auch in späteren Simulationen.

2.4. Methoden für den Froststart

Für einen erfolgreichen Froststart spielt die Aufheizgeschwindigkeit innerhalb der Brennstoffzelle eine entscheidende Rolle. [Pesaran et al. 2005] listen in ihrem Meilenstein-Report über die Kaltstartproblematik viele bis 2005 entwickelte sinnvolle Maßnahmen und Patente auf, die gegebenenfalls auch für die Situation im Brennstoffzellenfahrzeug hilfreich sein können. In diesem Report wurde u.a. der Einfluss einer thermischen Isolationsschicht auf die Abkühlzeitdauer und die Aufheizenergie in US-amerikanischen Fahrzyklen bewertet. Hierzu ist anzumerken, dass Aufheizmethoden generell in externe und interne Methoden unterteilt werden können, die sich in ihrer Effizienz und im Schwierigkeitsgrad der technischen Umsetzung unterscheiden.

2.4.1. Externe Aufheizmethoden

Externes Aufheizen des Kühlmittelkreislaufs, entweder durch eine elektrische Heizquelle oder durch einen Induktionszuheizer, ist die bekannteste und wohl am einfachsten zu implementierende Methode. [Schießwohl 2010] untersuchte den Wasserstoffporenbrenner als Ersatz für den elektrischen Zuheizer. Der Porenbrenner benutzt eine poröse Keramikstruktur, worin der Wasserstoff mit Sauerstoff katalytisch verbrennt und dadurch Wärme erzeugt. Schießwohl konnte zeigen, dass dieser Porenbrenner seine Aufgabe viel effizienter erfüllt als ein elektrischer Zuheizer. [Sundaresan 2004] beschäftigte sich in seiner Arbeit mit der Aufheizdauer von externen Heizplatten. Er fand heraus, dass die externe Aufheizung an den Endplatten sehr lange dauert. Heizplatten könnten auch direkt an die Gasdiffusionsschicht angepasst werden, wie in [Lin et al. 2014] dargestellt. Solche Heizplatten sind für einen Stapel allerdings technisch sehr aufwendig und kosten daher deutlich mehr als der Porenbrenner oder der Induktionszuheizer.

Eine passive externe Aufheizmethode setzt den Wärmespeicher ein. Wärmespeicher bieten einen gewissen Vorteil, weil sie überschüssige Abwärme aus dem Kühlmittelkreislauf einspeichern können. Bisher wurde diese Technik (mit 3L bis 7L Bauraum im Motorraum) bei Verbrennungsmotoren nur als Hilfsmaßnahme eingesetzt, und auch nur unter der Voraussetzung, dass der Motor selbst noch ausreichend Abwärme für einen Kaltstart erzeugt. Für einen Brennstoffzellenantriebsstrang müsste das Volumen größer sein, was in der heutigen Automobilkonstruktion und -herstellung eine explizite Herausforderung darstellen würde. Alternativ wäre ein Phasewechselmaterial möglich, wie in der Studie von [Sasmith et al. 2013] dargestellt. Anzumerken ist auch, dass die Energiemenge einer solchen passiven Methode für den Froststart im Brennstoffzellenfahrzeug als alleiniges Mittel nicht ausreicht.

2.4.2. Interne Aufheizmethoden

Eine interne Aufheizmethode bezeichnet einen Vorgang, bei dem die Wärmeentstehung direkt in der Brennstoffzelle stattfindet, idealerweise innerhalb der Katalyseschicht. Ein Vorteil gegenüber externen Aufheizmethoden ist daher die direkte Behandlung der Vereisungsproblematik. Weiterhin vorteilhaft ist die Einsparung von Zusatzkomponenten, wie sie für externe Aufheizmethoden gebraucht werden, weil diejenige Wärme bzw. Abwärme genutzt wird, die aus den (elektro-)chemischen Reaktionen des regulären Betriebs entstehen. Durch gezielte Stoffstromzufuhr und Leistungsregelung des Brennstoffzellenstapels kann mit dieser Methode ein schneller Froststart erreicht werden.

1) Direkte katalytische Verbrennung

Eine mögliche, jedoch nicht ungefährliche Maßnahme innerhalb der internen Aufheizmethoden ist die direkte katalytische Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff in der Katalyseschicht. Diese Methode wurde bereits von [Sun et al. 2008] an einer Einzelbrennstoffzelle unter Temperaturbedingungen von -20°C erfolgreich experimentell untersucht. Die Studie von [Guo et al. 2013] beschreibt die Möglichkeit, diese unterstützende Aufheiztechnik auf der Anodenseite einzusetzen: Voraussetzung für eine geregelte katalytische Reaktion ist, die Konzentration des zugeführten Sauerstoffs im Anodengaskanal unterhalb der Explosionsgrenze zu belassen. Aufgrund der sehr geringen Aktivierungsenergie des Wasserstoffs birgt eine katalytische Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion die Gefahr, dass die Reaktion im Falle einer hohen Sauerstoffkonzentration im Anodengaskanal zu schnell abläuft und lokal hohe Temperaturen entstehen. Die Sauerstoffzufuhr auf der Anodenseite bzw. die Wasserstoffzufuhr auf der Kathodenseite erfordern das exakte Zusammenspiel von Rückschlagventilen und Gasdrücken, die überhaupt erst eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff auf einer Gaskanalseite ermöglichen. Ein anderer Nachteil liegt darin, dass es gleichzeitig zu elektrischen Spannungsverlusten kommen kann, weil für die eigentliche elektrochemische Reaktion weniger Sauerstoffkonzentration vorliegen wird. Aus Sicherheitsgründen stellt die direkte katalytische Verbrennung im Brennstoffzellenstapel keine bevorzugte Methode dar. Die Verbesserungen der Sicherheit befinden sich derzeit noch in der frühen Entwicklungsphase.

2) Elektrochemische Abwärme

Aus der exemplarischen U-I-Linie lässt sich erkennen, dass durch gezielte Spannungssenkung die Abwärme im Verhältnis zur elektrischen Leistung größer wird (in diesem Fall wird bewusst die thermische Effizienz der Brennstoffzelle niedrig gehalten). Im Folgenden wird anhand der Wärmeproduktion durch eine gewöhnliche elektrochemische Reaktion erklärt, auf welcher Weise der Anteil an reversibler und irreversibler Wärme erhöht werden kann. Das Verhältnis zwischen Abwärme und gewonnener elektrischer Leistung lässt sich anhand der grauen und roten Flächen in Abb. 2.16 graphisch gut zeigen: Bei niedriger elektrischer Spannung wird verhältnismäßig mehr Abwärme generiert. Die Regelung der gesamten Abwärme kann auf zwei Wegen erfolgen: durch die galvanostatische oder durch die potentiostatische Methode. Um die Spannung zu senken, unterscheidet man zwischen diesen beiden Methoden.

2.1) Elektrochemisch: Galvanostatische Methode

Im Normalbetrieb wird typischerweise die galvanostatische Methode angewendet, wodurch die Stromdichte geregelt wird. Daraus lässt sich sehr einfach die benötigte Menge an Sauerstoff und Wasserstoff berechnen. Doch in der Froststartsituation zeigt sich diese Methodik als eher ineffektiv, da die Brennstoffzelle tendenziell zunächst mit hoher thermischer Effizienz und wenig Wärme arbeitet. [Tabe et al. 2012] zeigen in ihrem Einzelbrennstoffzellen-Experiment, dass bei konstanten Stromdichten unter 0.1 A cm^{-2} nach 400s Spannungseinbrüche auftreten. Bei niedrigen Stromdichten wie 0.04 A cm^{-2} verschiebt sich der Spannungseinbruch auf einen späteren Zeitpunkt, aber die Einzelzellen schafften es nicht, aufzutauen. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass die Brennstoffzelle ohne eine Spannungsregelung zu wenig Abwärme produziert, um gegen die Vereisung wirken zu können, auch wenn sich die Wassermoleküle nach ihrem Auftreten in den ersten 30s - 60s noch in unterkühlter Form in den Poren sammeln.

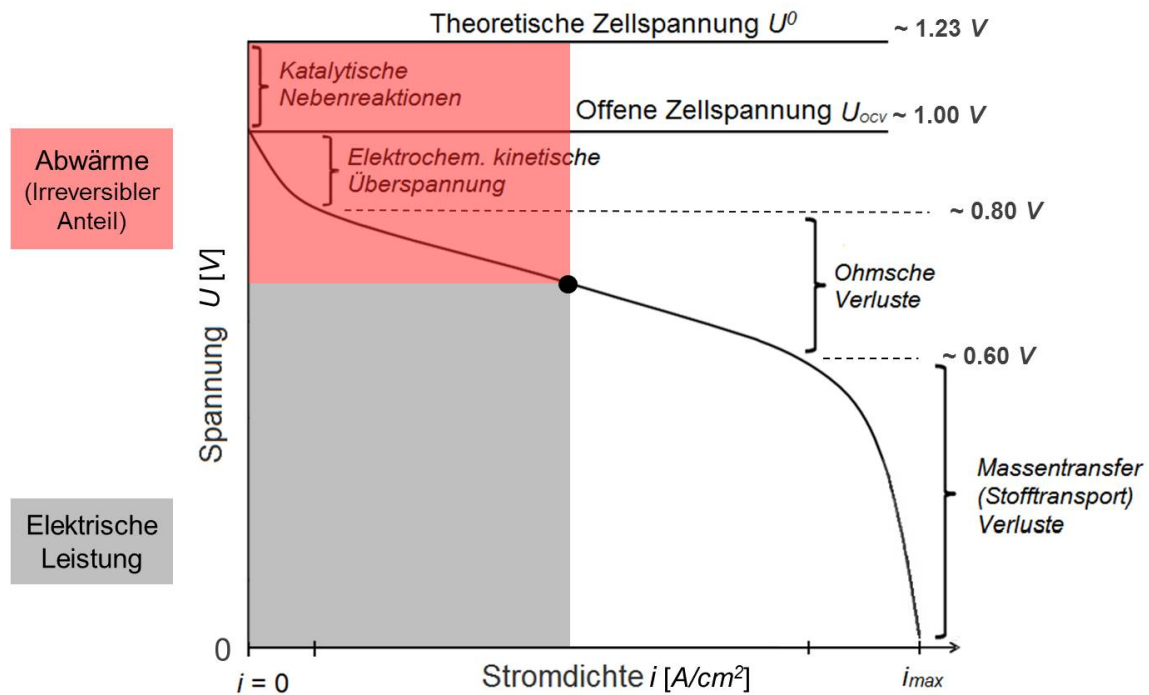


Abbildung 2.16: Verhältnis zwischen elektrischer Leistung und Abwärme auf der Polarizationskurve

2.2) Elektrochemisch: Potentiostatische Methode

In der potentiostatischen Methode wird die Spannung anstatt der Stromdichte geregelt. [Schießwohl et al. 2009] führten mit einem 60-Zellen-Stapel bei -10°C - -6°C und einem Einzelzellenspannungsniveau von 0.45V und 0.60V Froststartexperimente durch. Sie konnten zeigen, dass es möglich ist, den Brennstoffzellenstapel innerhalb von 60s unter den Nullpunkt aufzutauen. Um die Stromdichte niedrig zu halten, ist bei der potentiostatischen Methode die Gasversorgungsregelung einer der Schlüsselfaktoren: Es darf in der Froststartphase nur gerade so viel Gas zugeführt werden, dass die elektrochemische Reaktion sicher aufrecht erhalten werden kann. Anderenfalls würde die Wasserproduktionsrate höher als die Wärmeerzeugungsgeschwindigkeit sein und, genauso wie bei dem Experiment von [Tabe et al. 2012], zur eventuellen Spannungseinbruch wegen Vereisung in den Poren führen.

2.3) Rapid-Warmup-Operation-Methode

In den Jahren 2011 - 2012 veröffentlichten [Imanishi et al. 2011], [Naganuma et al. 2012] eine Rapid-Warmup-Operation-Methode. Sie soll ermöglichen, mit extrem niedriger elektrischer Spannung und niedriger Kathodengasstöchiometrie das Fahrzeug innerhalb von 30s über den Gefrierpunkt aufzuheizen. Die Brennstoffzellenstapelspannung wird hierbei auf ca. 50V gesenkt. Unter Annahme, dass die Anzahl von MEAs bei 400 liegt (die Leerlaufspannung des Brennstoffzellenstapels beträgt 400V nach Angabe von [Naganuma et al. 2012]), ergibt sich somit in der Auftauphase eine durchschnittliche Einzelzellenspannung von ca. 0.125V. Ein Schlüsselfaktor, um solch einen niedrigen Spannungslevel zu erzielen, ist die Senkung der Kathodengasstöchiometrie bis auf ca. 1.13. In der Studie wird betont, dass der DC/DC-Wandler die Ausgangsspannung des Brennstoffzellenstapels schnell regeln muss. Die Stromdichte und die daraus resultierende benötigte Kathodengaszufuhr müssen durch den Luftverdichter und den Wastegate geregelt werden. Abb. 2.17 zeigt schematisch die veränderte U-I-Kennlinie in der

Rapid-Warmup-Operation. Nachdem der Stapel aufgetaut ist, bedient die Brennstoffzelle wieder den normalen Betriebsmodus, um mehr elektrische Energie als Abwärme zu erzeugen. Sie fährt mit einer Aufwärmleistung langsam hoch bis zur gewünschten Betriebstemperatur.

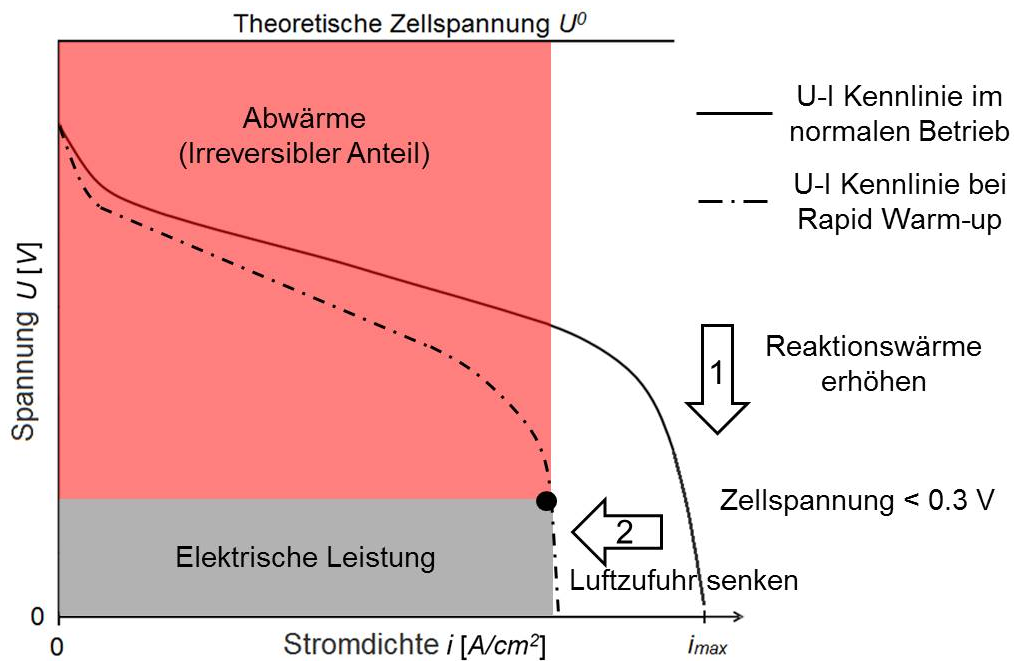


Abbildung 2.17: Prinzip der Rapid-Warmup-Operation-Methode nach [Naganuma et al. 2012]

3. Modellierung des Brennstoffzellenstapels

Um ein flexibel integrierbares Brennstoffzellenmodell zu erstellen, wird für die Modellierung des Stapels die Modellierungssprache Modelica [Modelica 2012] benutzt. Diese Sprache ist in der Lage, Konzepte und Erfahrungen anderer Sprachen miteinander zu verbinden und eine Grundlagensyntax und -semantik einzuführen. Im Rahmen einer Brennstoffzellenmodellierung erstellten [Rubio et al. 2006] und [Davies 2009] die erste Brennstoffzellen-Modellbibliothek in Modelica. Diese und andere in der Folge entstandene Modellbibliotheken wurden jedoch mit der Zeit entweder nicht mehr weiter in Richtung Systemintegration gepflegt oder sie sind zu komplex, so dass sie nicht flexibel parametrierbar sind für eine Antriebstrang- oder Gesamtfahrzeugsimulation. Für die Anbindung an ein Gesamtfahrzeugmodell ist es notwendig, austauschbare Schnittstellen mit anderen Komponenten einzurichten. Am Institut für Thermodynamik wird seit 2003 für die Untersuchung von Wärmeübertrager-Verschaltungen und thermischen Systemen die gleichungsbasierte Modellbibliothek TIL ([Richter 2008], [Gräber et al. 2010]) entwickelt, die solche austauschbaren Schnittstellen zur Gesamtfahrzeugsimulation bietet. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit die bereits existierende TIL Bibliothek als Fundament der neuen Brennstoffzellenstapel Modellierung verwendet. Das Modellierungsverfahren versucht, die Flexibilität von 0D-Simulationen mit dem Detaillierungsgrad von 2D-Modellen zu vereinigen, in dem es eine Machbarkeit der Ortsauflösung bietet. Für die Ortsauflösung wird ein Widerstandsnetzwerk eingeführt, mit dessen Hilfe die Physik innerhalb einer Einzelbrennstoffzelle dargestellt wird. Mit DAE-Solvern wie dem DASSL von [Petzold 1982] werden die Modellgleichungen gelöst. Es soll an dieser Stelle aber betont werden, dass das Brennstoffzellenstapelmodell keineswegs als Ersatz für die 3D-Modellierung gesehen werden sollte, da für 3D-Berechnungen von Strömungseigenschaften auf numerische Löser von partiellen Differentialgleichungen zugegriffen werden muss, die es in der Systemmodellierung nicht standardmäßig gibt.

3.1. 2D-Ortsauflösung und Bundle-Konzept

Ein Brennstoffzellenstapel besteht aus mehreren hundert Einzelbrennstoffzellen. Die Modellierung und Berechnung jeder einzelnen Brennstoffzelle ist aus numerischen Gründen zu zeitaufwändig für die Systemanalyse. Deshalb wird eine 2D-Ortsauflösung eingeführt, um den Stapel in zwei generelle Richtungen aufzulösen und gleichzeitig bestimmte Modellierungszonen zu definieren, damit der Rechenaufwand gesenkt wird. In Abb. 3.1 ist eine Blickrichtung oberhalb eines Stapels gezeigt. Blickt man nach unten, so werden zwei Dimensionsrichtungen sichtbar, nämlich die Richtung der Kanäle (Along-the-channel), die hier als parallel gerade laufend betrachtet werden, und die Richtung entlang des Stapels (Along-the-stack). In diesen zwei Richtungen kann der Brennstoffzellenstapel in eine Reaktionszone (in blau) in den Hauptgaskanalbereich (in hellgelb), in dem keine Reaktion stattfindet, aufgeteilt werden. Die Reaktionszone kann weiterhin in kleinere Abschnitte zerlegt werden, in denen mehrere Along-the-channel Abschnitte von Einzelbrennstoffzellen zusammengefasst werden.

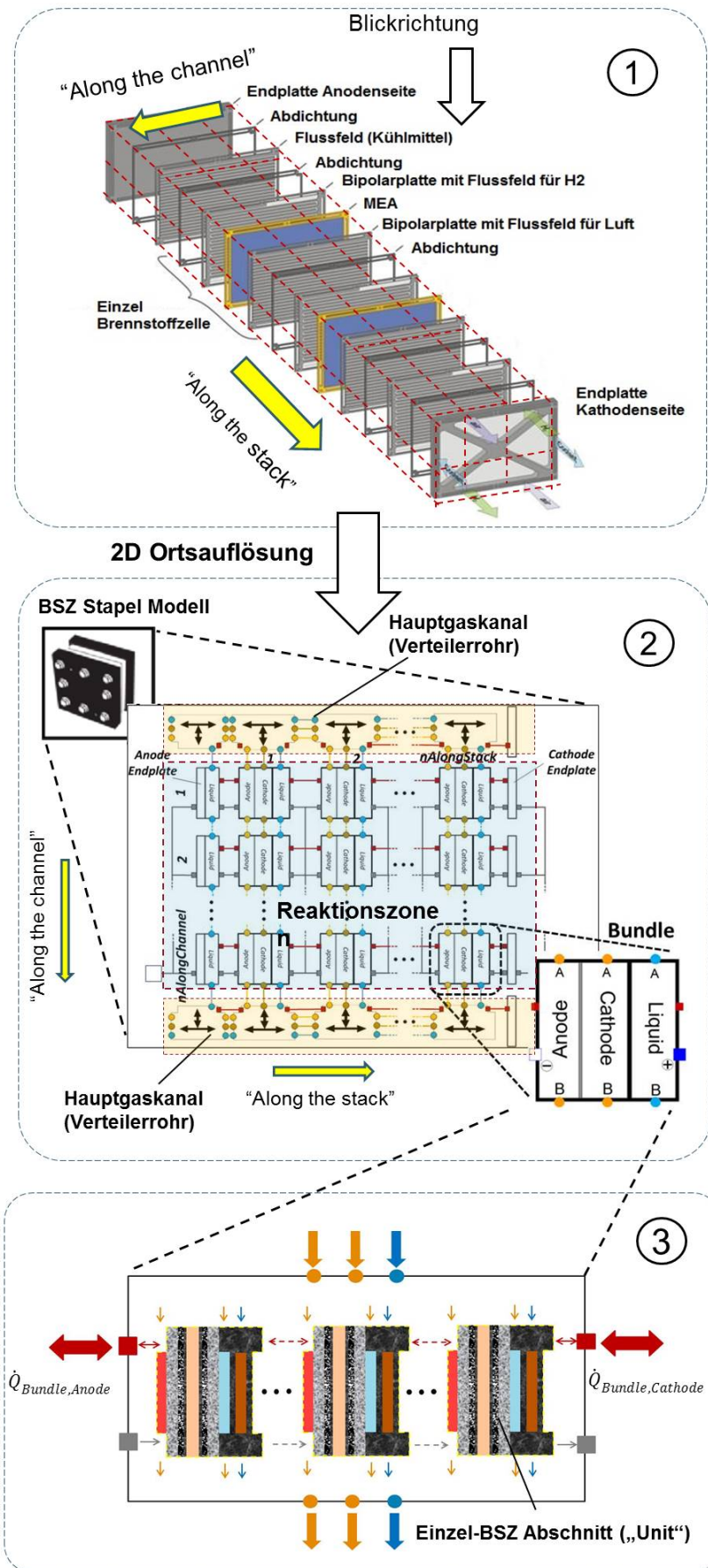


Abbildung 3.1: Ortsauflösung des Stapels: (1) Auflösung in zwei Richtungen (überarbeitetes Bild nach [Fabricator 2015]); (2) Definition der Modellierungsbereiche; (3) Runterskalierung von Bundle auf Unit

[Huisseune et al. 2008] zeigen in ihrem Brennstoffzellenmodell die Machbarkeit dieser Diskretisierung entlang des Gaskanals. Durch solch eine Auflösung können die Abschnitte je nach Diskretisierungstiefe entweder Teile einer Einzelzelle oder mehrere Abschnitte dieser parallel aneinandergebundenen Einzelbrennstoffzellen darstellen. Weil die graphische Darstellung dieser Methodik wie ein Bündel von Brennstoffzellen aussieht, werden diese Komponenten daher mit dem Begriff Bundle bezeichnet. Die Einzelbrennstoffzellen-Abschnitte innerhalb eines Bundle werden Unit genannt.

Es wird angenommen, dass Gas und Kühlmittel innerhalb eines Bundle homogen verteilt sind:

$$\dot{m}_{in,Bundle} = \dot{m}_{in,Unit} \cdot n_{MEAs} \quad (3.1)$$

$$\dot{m}_{out,Bundle} = \dot{m}_{out,Unit} \cdot n_{MEAs} \quad (3.2)$$

Weitere wichtige Modellannahmen kommen hinzu:

1. In der PEM-Membran werden **nur Elektroosmose und Wasserdiffusion** berücksichtigt. Die Permeation aufgrund unterschiedlicher Gasdrücke zwischen Anode und Kathode wird dagegen vernachlässigt.
2. **Hydraulische Effekte in den porösen Medien werden nicht betrachtet.** Das Gasgemisch bewegt sich aufgrund von Konzentrationsunterschieden und die Flüssigkeit wird nur durch die Kapillarkraft der Poren ausgetragen.
3. **Im Flussfeld werden Kreuzströmung oder Krümmungen nicht betrachtet,** da diese Informationen im Kontext eines Brennstoffzellenstapels nicht mehr in 2D sondern in 3D bearbeitet werden müssten. Es finden deshalb nur Gleichströmung bzw. Gegenströmung Berücksichtigung. Für die Druckverlustberechnung wird die äquivalente Kanallänge verwendet, die selbstverständlich anhand von realen Messungen parametrisiert werden muss und Krümmungseffekte einschließt.

Die Unit wird all die physikalischen Phänomene, die in Kapitel 2 beschrieben wurden, darstellen. Mit der 2D-Ortsauflösung und dem Bundle-Konzept wird die Komplexität der Stapelmodellierung reduziert, sodass das Verhalten eines Brennstoffzellenstapels mit wenigen Units berechnet werden kann.

3.2. Transportbasierte Ersatzschaltbilder

Die multiphysikalischen Zusammenhänge der zweiphasigen Phänomene können durch ein Netzwerk schematisch dargestellt werden, welches als Blueprint für die Bilanzierung in einer Unit dienen kann.

3.2.1. Widerstandsnetzwerk

1) Darstellung der allgemeinen Bilanzgleichung

Im Allgemeinen setzt sich die Bilanzgleichung für eine physikalische Größe Φ aus den vier Termen Speicherterm, Quellterm oder Senkenterm, Konvektionsterm und Diffusionsterm zusammen ([Müller 2001], [Spurk und Aksel 2008]). In differentieller Form kann sie mathematisch wie folgt dargestellt werden:

1. **Speicherterm** $\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t}$

2. Quellterm oder Senkenterm \dot{S}_Φ

 3. Konvektionsterm $\frac{\partial(\rho\Phi u)}{\partial y}$

 4. Diffusionsterm $\frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)$

wobei ∂y die differenzierte Weglänge des Transports ist, sowohl für den konvektiven als auch für den diffusiven Transportmechanismus. Die allgemeine Bilanzgleichung lautet somit:

$$\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho\Phi u)}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) + \dot{S}_\Phi \quad (3.3)$$

Diese Formulierung entspricht einer partiellen und oft nichtlinearen Differentialgleichung zweiter Ordnung. Wird diese Formulierung auf ein finites Kontrollvolumen integriert und nur auf einen Speicherterm der zu bilanzierenden Zustandsgröße reduziert, so wird die differenzielle Länge in eine finite Länge verwandelt und die Differentialgleichung wird zu einer ordinären Gleichung mit der Ableitung nach Zeit, also zu einer ODE.

Tabelle 3.1: Physikalische Transportgrößen und Potentialdifferenzen in den allgemeinen Bilanzgleichungen

Bilanz	Physik. Strom	Transport Koeffizient $\frac{1}{R}$	Potential Differenz	Zustand	Charak. Weglänge
Energiebilanz	$\frac{\dot{Q}}{A_{MEA}}$	$\frac{\lambda}{\delta}$ oder $\alpha (= Nu \cdot \frac{\lambda}{d_{hyd}})$	ΔT	T	δ oder d_{hyd}
Massenbilanz (Diffusion + Konvektion)	$\frac{\dot{m}}{A_{MEA}}$	$\frac{D}{\delta}$ oder $\beta (= Sh \cdot \frac{D}{d_{hyd}})$	Δc	c	δ oder d_{hyd}
Elektrischer Strom	$\frac{I_{fc}}{A_{MEA}}$	$\frac{1}{\delta \cdot \varrho}$	ΔV	ϕ_{An}, ϕ_{Ca}	δ
Impulsbilanz	$\frac{\dot{m} \cdot l_{channel}}{A_{hyd}}$	$\frac{d_{hyd}^2}{32} \cdot \frac{\rho}{\mu \cdot l_{channel}}$ (laminar)	Δp	$\frac{\dot{m}}{A_{hyd}}$	$l_{channel}$

Diese Bilanzierungsmethodik ist vergleichbar mit einem elektrischen Schaltkreis, in dem die thermischen Massen den Kapazitäten und die Transportwiderstände den Resistoren entsprechen, wie auch in Abb. 3.2 gezeigt. Alle transportierten Stromflüsse stehen in Abhängigkeit zu einer Potenzialdifferenz und zu dem Transportwiderstand, und alle Stromflüsse ergeben nach dem Kirchhoffschen Gesetz an einem Knotenpunkt in der Summe Null. Auf diese Weise können die Bilanzen für das Brennstoffzellenmodell mit Hilfe einer allgemeinen mathematischen Formulierung dargestellt und den Modelica-Code implementiert werden. Für die Impulsbilanz ist es außerdem wichtig, bei der Strömungsdichte die Richtung der Impulskräfte zu bestimmen. Durch die allgemeine Darstellung aller physikalischen Bilanzen ist eine einheitliche mathematische Struktur erkennbar: die in Kapitel 2 erwähnten Transportphänomene werden in ein Netzwerk des Stoff- und Massentransports, ein thermisches Netzwerk und ein elektrisches Netzwerk aufgeteilt.

2) Elektrisches Netzwerk

Das elektrische Netzwerk in Abb. 3.3 bildet den elektrischen und protonischen Stromfluss von einer Außenseite am Anodengaskanal der Bipolarplatte bis zur nächsten Anodenseite

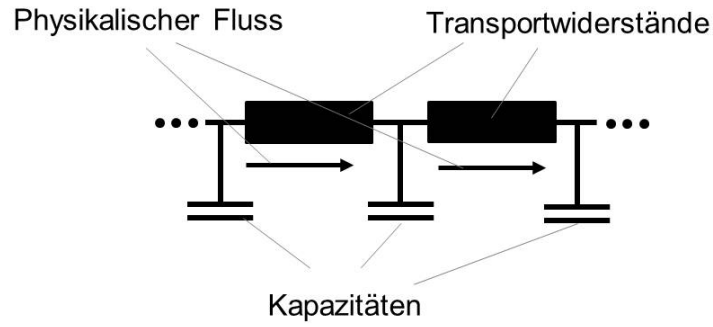


Abbildung 3.2: Allgemeine Bilanzierungsmethodik: Verschaltung von Kapazitäten und Widerständen

der Bipolarplatte ab. Darin werden die ohmschen Verluste in der Bipolarplatte $R_{el,BPP}$, der Gasdiffusionsschicht $R_{el,AGDL}$ und $R_{el,CGDL}$, der Katalyseschicht $R_{pr,ACL}$ und $R_{pr,CCL}$, der PEM-Membran $R_{pr,PEM}$ sowie die Kontaktwiderstände zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsschicht $R_{contact,AGDL}$, $R_{contact,CGDL}$ berücksichtigt. Für die kinetischen Überspannungen werden vergleichsweise äquivalente protonische Widerstände $R_{eqv,act,a}$ und $R_{eqv,act,c}$ in das elektrische Netzwerk eingebunden. Ebenso sind die Double-Layer-Kapazitäten der Anoden-Katalyseschicht $C_{dl,An}$ und Kathoden-Katalyseschicht $C_{dl,Ca}$ zu sehen.

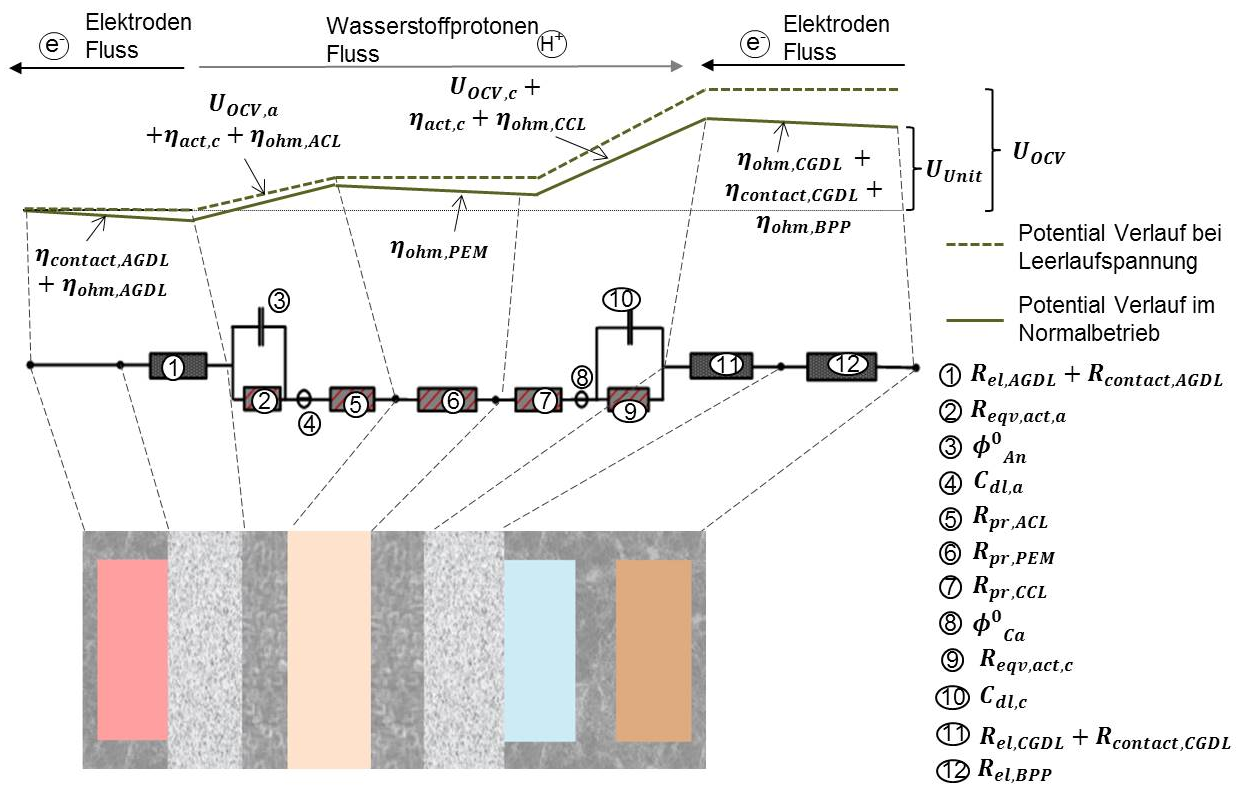


Abbildung 3.3: Schema des elektrischen Netzwerks

3) Netzwerk des Stoff- und Massentransports

Das Netzwerk des Stoff- und Massentransports (Abb. 3.4) beinhaltet die Hydraulik sowohl im Gas- als auch im Kühlmittelkanal, die Diffusion und die elektrochemische Reaktion. Die

Konzentration der Gaskomponenten in den Katalyseschichten wird an das elektrische Netzwerk weitergeleitet, welches damit die Nernstspannung sowie die kinetischen und ohmschen Verluste berechnet.

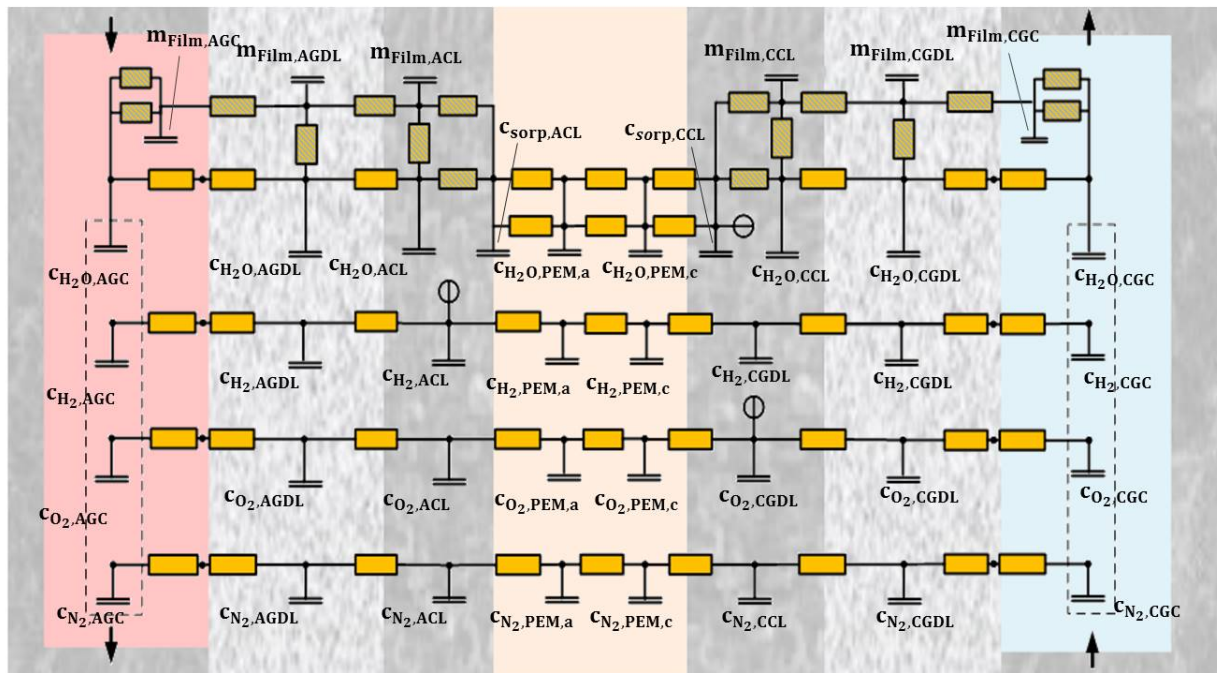


Abbildung 3.4: Gesamtes Netzwerk des Stofftransports in einer Unit

4) Thermisches Netzwerk

Das thermische Netzwerk (Abb. 3.5) beschreibt das thermische Verhalten aller Feststoffe und Festkörper, also die Temperaturen der Bipolarplatte, der Gasdiffusionsschicht, der Katalyseschicht und der PEM-Membran.

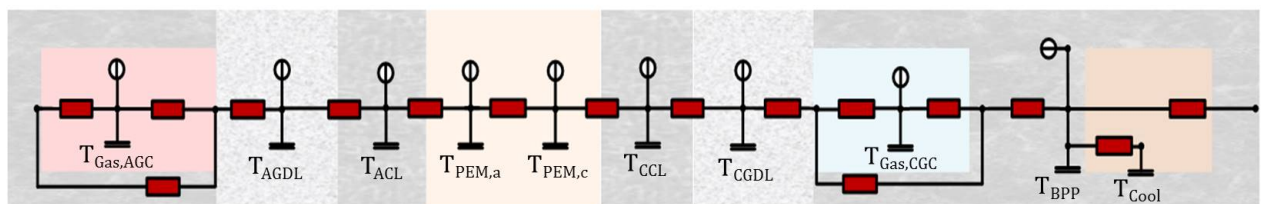


Abbildung 3.5: Gesamtes thermisches Netzwerk in einer Unit

5) Hydraulisches Netzwerk für die Mengenstromaufteilung

Eine weiterer Aspekt der Ortsauflösung des Stapels ist die Betrachtung der Mengenstromverteilung der Fluide entlang eines Stapels. Bei der Mengenstromverteilung muss für die Impulsbilanz die Abzweigung von Massenstrom berücksichtigt werden. Laut der bernoullischen Energiegleichung besitzt der kinetische Druck einen indirekten Einfluss auf den statischen Druck. Wenn ein Massenstrom abgezweigt wird, führt das zu einem geringeren Abfall des statischen Druckes entlang der Hauptrohrströmung, als wenn dies

nicht geschieht. Dieser physikalische Effekt kann genutzt werden, um eine sinnvolle Mengenströmaufteilung zu erreichen, wie [Koh et al. 2003] mittels eines hydraulischen Netzwerkes berechnet haben. Bei Brennstoffzellenstapeln wird im Sinne einer kompakten Bauform die U-Typ-Konfiguration standardmäßig eingesetzt (siehe Abb. 3.6 links). Für die Berechnung der Mengenströmaufteilung kann das Hardy-Cross-Verfahren nach [Cross 1936] verwendet werden, so wie es in einem 50-Zellen-Stapel-Modell von [Karimi et al. 2005] vorgestellt wird. Allerdings wird diese Berechnung von den Bundle-Objekten entkoppelt, so dass der physikalische Zusammenhang nicht mehr an demselben Zeitpunkt betrachtet werden kann. Alternativ kann die Mengenströmaufteilung auch als individueller physikalischer Effekt betrachtet werden, der eine multiphysikalische Schnittstelle zu den Bundle-Objekten besitzt. In diesem Fall kann für die Mengenströmaufteilung ein hydraulisches Netzwerk aus Kapazitäten und Widerständen erstellt (Abb. 3.6 rechts) und die Abzweigungspunkte mit den Bundle-Objekten verbunden werden. Im Sinne der Unterscheidung zu den Stofftransportwiderständen in den porösen Schichten werden die hydraulischen Widerstände in Kanälen mit Δp bezeichnet.

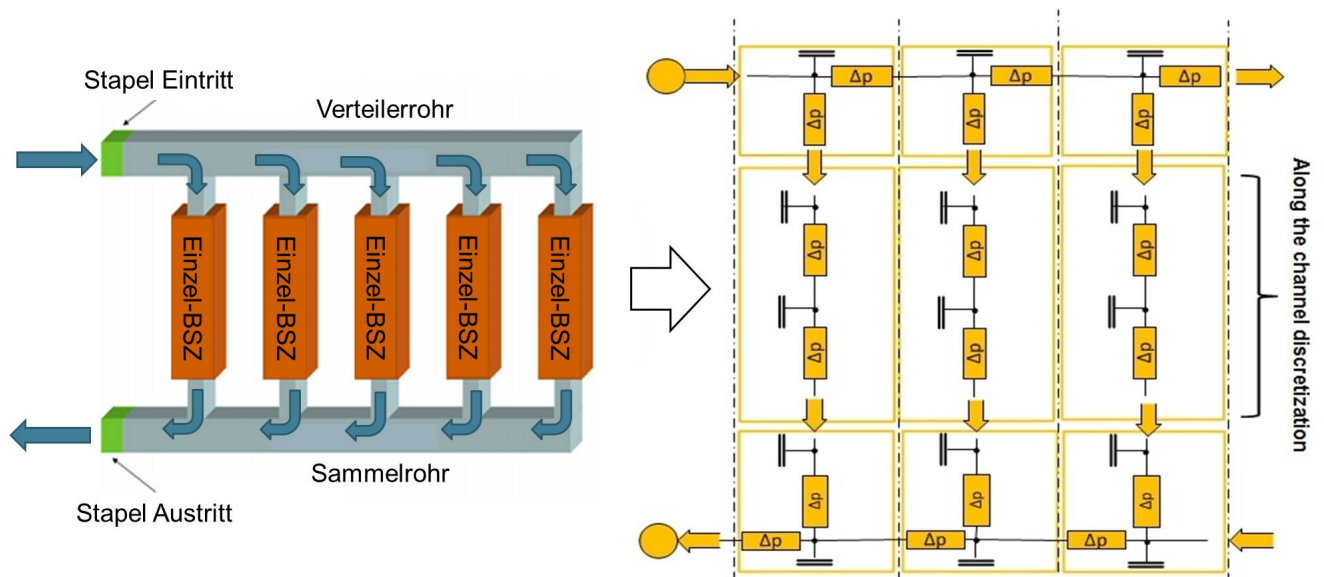


Abbildung 3.6: Hydraulisches Netzwerk zur Berechnung der Mengenströmaufteilung (Schemabild angelehnt an [Chang et al. 2006])

6) Gesamtes Widerstandsnetzwerk im Überblick

Durch die Ortsauflösung des gesamten Brennstoffzellenstapels ergeben sich somit sehr viele einzelne Bereiche, die separate Kontrollvolumen enthalten und entsprechende Bilanzierungen erfordern. Für jede Funktionsschicht müssen nun die vier Bilanzen (Masse, Energie, Impuls und elektrischer Strom) erstellt werden. Im Sinne eines Gesamtüberblicks wird in Abb. 3.7 ein Gesamtwiderstandsnetzwerk des Brennstoffzellenstapels dargestellt. Die konkreten Bilanzgleichungen sind in Anhang B verzeichnet.

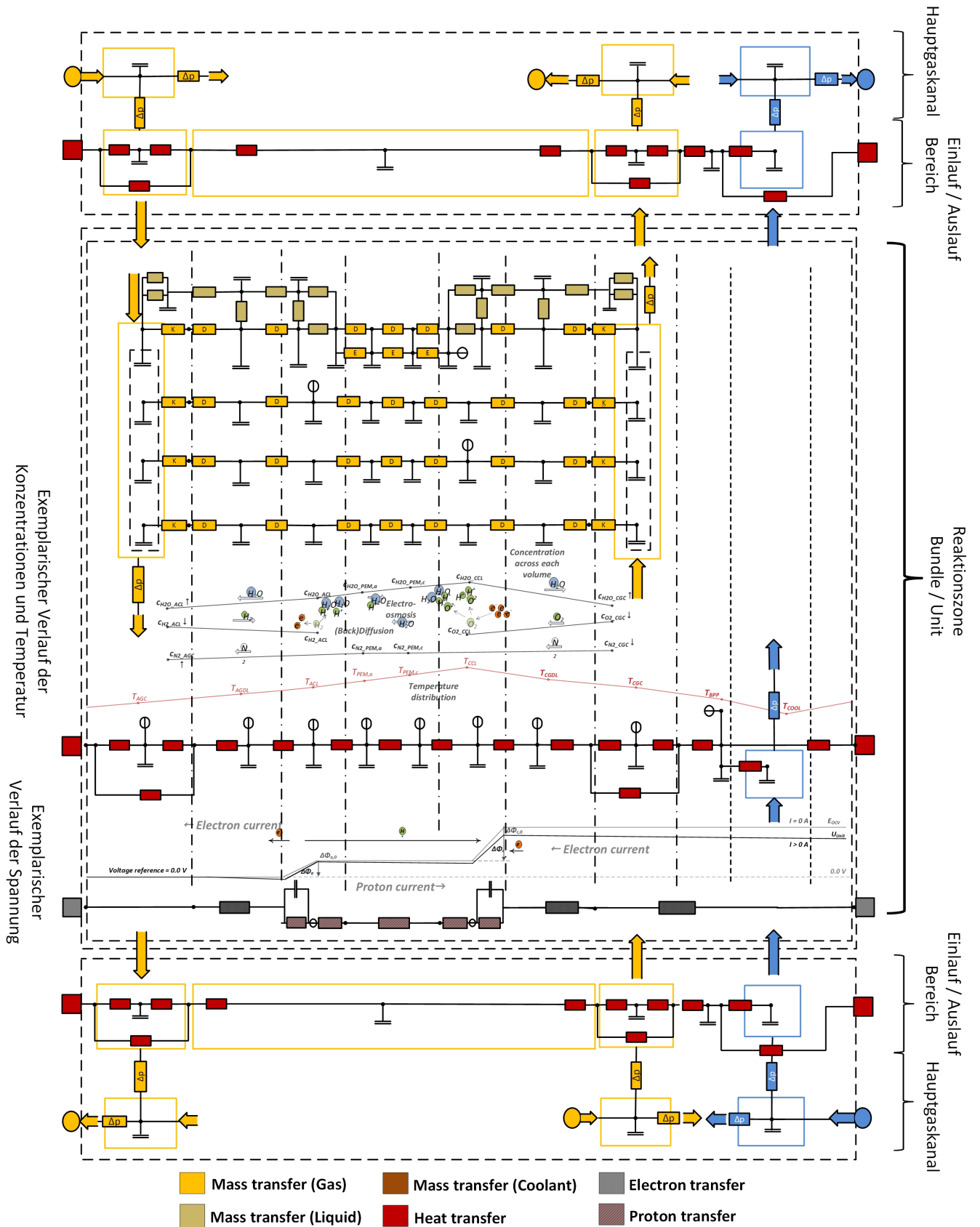


Abbildung 3.7: Übersicht über das gesamte Widerstandsnetzwerk für die Modellierung. Unterteilung in Hauptgaskanal, Einlauf & Auslauf Bereich und Reaktionsbereich (Bundle bzw. Unit)

3.2.2. Hochskalierung von einer Unit auf die Bundle-Ebene

Um die in einer Unit berechneten Temperaturverläufe und elektrische Spannungsverläufe wieder auf die Bundle-Ebene zu übertragen, ist eine Hochskalierung erforderlich. Die Hochskalierung des elektrischen Stroms erfolgt durch Multiplizieren der elektrischen Spannung in einer Unit U_{Unit} mit der Anzahl von MEAs in dem Bundle:

$$\phi_{Unit,Cathode} - \phi_{Unit,Anode} = U_{Unit} \quad (3.4)$$

$$\phi_{Bundle,Cathode} - \phi_{Bundle,Anode} = n_{MEA} \cdot U_{Unit} \quad (3.5)$$

$$\phi_{Bundle,Anode} = \phi_{Unit,Anode} \quad (3.6)$$

wobei $\phi_{Bundle,Cathode} - \phi_{Bundle,Anode} = U_{Bundle}$. Für die Hochskalierung des Temperaturverlaufs muss allerdings gleichzeitig auch eine Hochskalierung der Grenzwärmeströme $\dot{Q}_{Unit,Anode}$ und $\dot{Q}_{Unit,Cathode}$ auf die Grenzwärmeströme $\dot{Q}_{Bundle,Anode}$ und $\dot{Q}_{Bundle,Cathode}$ der Bundle-Objekte erfolgen (siehe Abb. 3.8). Dafür werden zwei Methoden entwickelt: die lineare und die nichtlineare Hochskalierungsmethodik.

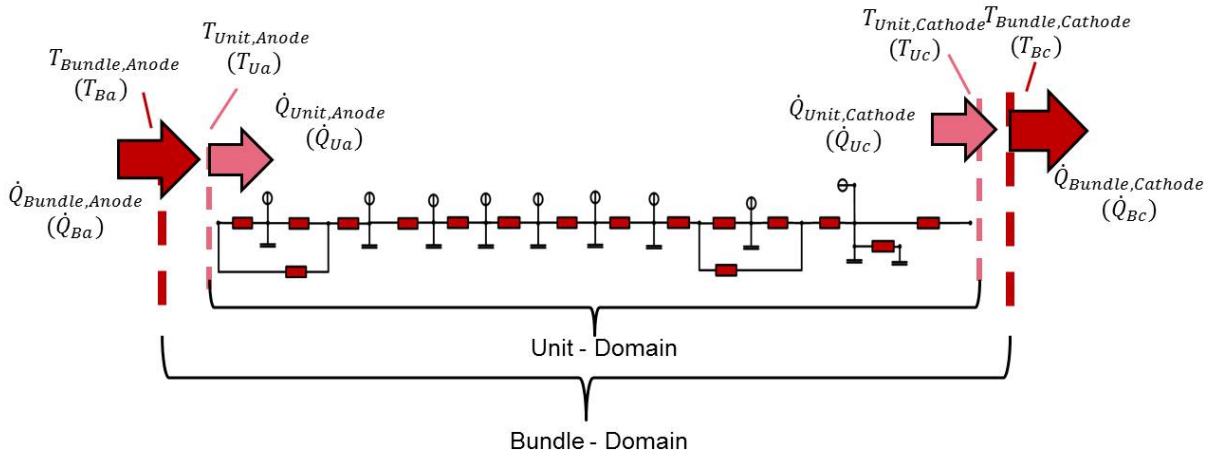


Abbildung 3.8: Darstellung der Problematik der Hochskalierung

1) Lineare Hochskalierung

Für die lineare Hochskalierung wird angenommen, dass die Temperaturverteilung innerhalb eines Bundles von Unit zur Unit in einer Art lineare Reihenschaltung verläuft:

$$T_{Unit,Anode} = T_{Anode,Bundle} + \left[\frac{n_{MEA} - 1}{2} \right] \cdot (T_{Unit,Cathode} - T_{Unit,Anode}) \quad (3.7)$$

$$T_{Cathode,Bundle} = T_{Anode,Bundle} + \Delta T_{Bundle} \quad (3.8)$$

$$\Delta T_{Bundle} = n_{MEA} \cdot (T_{Unit,Cathode} - T_{Unit,Anode}) \quad (3.9)$$

$\left[\frac{n_{MEA}-1}{2} \right]$ bezeichnet die Auf- oder Abrundung auf die nächstliegende ganze Zahl. Dadurch soll der betrachtete Brennstoffzellenabschnitt in der Mitte des Bundle-Objekts liegen. Um die Temperaturen an den Kontrollraumgrenzen aus der Energiebilanz zu berechnen, müssen die Beziehungen zwischen den Wärmeströmen $\dot{Q}_{Unit,Anode}$ und $\dot{Q}_{Bundle,Anode}$ sowie zwischen $\dot{Q}_{Unit,Cathode}$ und $\dot{Q}_{Bundle,Cathode}$ angegeben werden. In der linearen Hochskalierung wird eine arithmetische Annahme postuliert, nämlich dass $\frac{\dot{Q}_{Unit,Anode} + \dot{Q}_{Unit,Cathode}}{2} = \frac{\dot{Q}_{Bundle,Anode} + \dot{Q}_{Bundle,Cathode}}{2}$

(siehe Abb. 3.9):

$$\dot{Q}_{Unit,Anode} - \dot{Q}_{Unit,Cathode} = \frac{(\dot{Q}_{Bundle,Anode} - \dot{Q}_{Bundle,Cathode})}{n_{MEA}} \quad (3.10)$$

$$\dot{Q}_{Unit,Anode} + \dot{Q}_{Unit,Cathode} = \dot{Q}_{Bundle,Anode} + \dot{Q}_{Bundle,Cathode} \quad (3.11)$$

Vorteil dieser linearen Hochskalierung ist die kurze Rechenzeit für die Berechnung der Energiebilanz und somit für das Temperaturprofil im Brennstoffzellenstapel. Um trotz der Annahme des arithmetischen Mittelwerts die Abweichungen zur Realität möglichst gering zu halten, muss der Diskretisierungsgrad entsprechend angepasst werden.

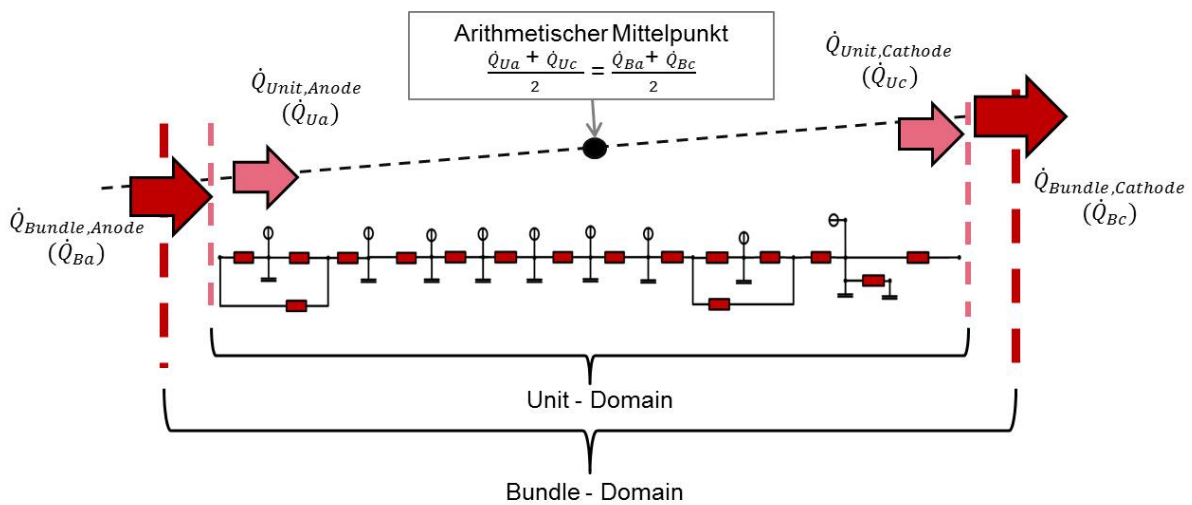


Abbildung 3.9: Lineare Hochskalierung mit dem arithmetischen Mittelwert

2) Nichtlineare Hochskalierung

Die nichtlineare Hochskalierung verfolgt ein anderes Prinzip. Das thermische Netzwerk in Abb. 3.5 kann in einen noch einfacheren Ersatzabschnitt umgeformt werden, in dem alle Wärmequellen einer Unit nur in der Katalyseschicht auftreten, wie in Abb. 3.10 gezeigt. In diesem Ersatzabschnitt werden die Wärmeleitwiderstände einzelner Schichten zusammengefasst, genauso wie die thermischen Kapazitäten der einzelnen Schichten in C_{PEM} und C_{BPP} :

R_{th1} - Kontaktwiderstand zwischen Anoden-Gasdiffusionsschicht und BPP

R_{th2} - Widerstand der konduktiven Wärmeleitung von Anoden-Gasdiffusionsschicht bis zur PEM

R_{th3} - Widerstand der konduktiven Wärmeleitung von PEM bis zur Kathoden-Gasdiffusionsschicht

R_{th4} - Kontaktwiderstand zwischen Kathoden-Gasdiffusionsschicht und BPP

R_{th5} - die erste Hälfte des thermischen Widerstands in der BPP

R_{th6} - die zweite Hälfte des thermischen Widerstands in der BPP

C_{PEM} - Summe aller thermischen Kapazitäten

C_{BPP} - Thermische Kapazität der BPP

\dot{Q}_{Source} - Summe aller jouleschen Wärmeströme und Reaktionswärme; einzelne Ersatzabschnitte werden in Reihe geschaltet (siehe Abb. 3.11) und bilden somit die gesamte thermische Energiebilanz des Bundle-Objektes ab.

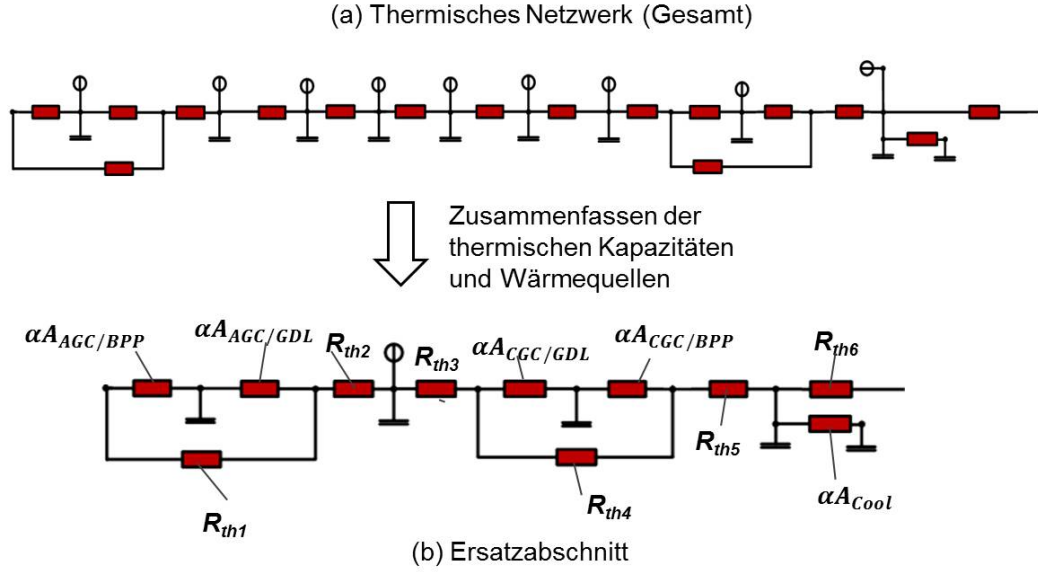


Abbildung 3.10: Austausch bzw. Zusammenfassung aller Kapazitäten und Wärmequellen im thermischen Gesamtnetzwerk

In jedem einzelnen Ersatznetzwerk wird die Energiebilanz mit Hilfe der zwei Ersatzkapazitäten berechnet:

$$\dot{Q}_{Ua,i} = \alpha A_{AGC/BPP} \cdot (T_{Gas,AGC} - T_{Ua,i}) + \frac{(T_{1,i} - T_{Ua,i})}{R_1} \quad (3.12)$$

$$\frac{(T_{1,i} - T_{U,i})}{R_2} = \frac{(T_{1,i} - T_{Ua,i})}{R_1} + \alpha A_{AGC/GDL} \cdot (T_{Gas,AGC} - T_{Ua,i}) \quad (3.13)$$

$$C_{PEM} \cdot \frac{dT_{U,i}}{dt} = \frac{(T_{1,i} - T_{U,i})}{R_2} + \dot{Q}_{Source} - \frac{(T_{U,i} - T_{2,i})}{R_3} \quad (3.14)$$

$$\frac{(T_{U,i} - T_{2,i})}{R_3} = \alpha A_{CGC/GDL} \cdot (T_{2,i} - T_{Gas,CGC}) + \frac{(T_{2,i} - T_{3,i})}{R_4} \quad (3.15)$$

$$\frac{(T_{3,i} - T_{BPP,i})}{R_5} = \alpha A_{AGC/BPP} \cdot (T_{Gas,CGC} - T_{3,i}) + \frac{(T_{2,i} - T_{3,i})}{R_4} \quad (3.16)$$

$$C_{BPP} \cdot \frac{dT_{BPP,i}}{dt} = \alpha A_{Cool} \cdot (T_{Cool} - T_{BPP,i}) + \frac{(T_{3,i} - T_{BPP,i})}{R_5} + \dot{Q}_{Uc,i} \quad (3.17)$$

$$\dot{Q}_{Uc,i} = \frac{(T_{Uc,i} - T_{BPP,i})}{R_6} \quad (3.18)$$

Eine interne Weiterleitung der Temperatur- und Wärmestromknoten von einem Abschnitt zum nächsten lautet:

$$T_{Uc,i} = T_{Ua,i+1} \quad (3.19)$$

$$\dot{Q}_{Ua,i+1} = \dot{Q}_{Uc,i} \quad (3.20)$$

In dieser Gleichung wird postuliert, dass die Ersatzfluidtemperaturen $T_{g,AGC}$, $T_{g,CGC}$ und T_{Cool} in allen Ersatzabschnitten gleich ist. Die Berechnung der Temperaturknoten verläuft allerdings immer noch innerhalb einer Unit. Daher werden auch die Randbedingungen am Bundle-Rand

berücksichtigt:

$$T_{Ba} = T_{Ua,1} \quad (3.21)$$

$$T_{Bc} = T_{Uc,n} \quad (3.22)$$

$$\dot{Q}_{Ua,1} = \dot{Q}_{Ba} \quad (3.23)$$

$$\dot{Q}_{Uc,n} = \dot{Q}_{Bc} \quad (3.24)$$

Ähnlich wie bei der linearen Hochskalierung muss auch hier dafür gesorgt werden, dass die Temperaturwerte innerhalb einer Unit in der Mitte des Bundles liegen:

$$\dot{Q}_{Uc,Mid} = \dot{Q}_{Uc,int}(\frac{n_{MEA}}{2}) \quad (3.25)$$

$$\dot{Q}_{Ua,Mid} = \dot{Q}_{Ua,int}(\frac{n_{MEA}}{2}) \quad (3.26)$$

$$T_{Ua,Mid} = T_{Ua,int}(\frac{n_{MEA}}{2}) \quad (3.27)$$

$$T_{Uc,Mid} = T_{Uc,int}(\frac{n_{MEA}}{2}) \quad (3.28)$$

$$T_{BPP,Mid} = T_{BPP,int}(\frac{n_{MEA}}{2}) \quad (3.29)$$

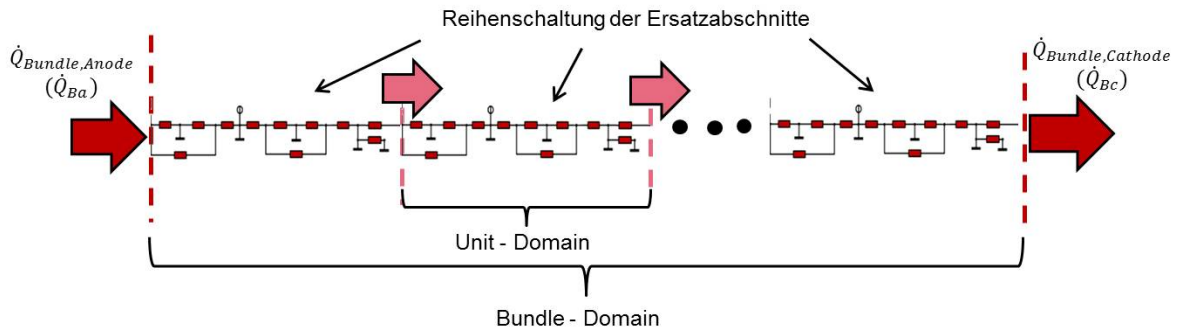


Abbildung 3.11: Reihenschaltung der Ersatzabschnitte für die nicht-lineare Hochskalierung

Mit den Eingabewerten $R_1 - R_6$ sowie den Wärmeübertragungskoeffizienten und thermischen Kapazitäten C_{PEM} und C_{BPP} aus der Unit gibt ein solches Ersatznetzwerk das Ergebnis der Temperaturverteilung als Zwischenergebnis zum Bundle-Abschnitt zurück, womit dann die Energiebilanz für den gesamten Brennstoffzellenstapel berechnet werden kann. Der ganze numerische Ablauf sowie der Unterschied zur linearen Hochskalierung ist in Anhang B zu sehen.

3.2.3. Interne Verschaltung der Bundle-Objekte

Bei der internen Verschaltung von Bundle-Objekten für das Brennstoffzellenstapelmodell wird die Mengenstromaufteilung entlang des Stapels einer besonderen Betrachtung unterzogen. Dabei kann, je nach Bedarf, die Mengenstromaufteilung berücksichtigt oder vernachlässigt werden.

1) Nicht-homogene Verteilung (Manifold - Modell)

Die nicht-homogene Mengenstromverteilung berücksichtigt alle Bilanzen, einschließlich des dynamischen Drucks in den Hauptgaskanälen. Die Berechnung der Mengenstromaufteilung findet

in den Manifold-Objekten statt (siehe Abb. 3.12), die entlang der Hauptgaskanäle (also auch Along-the-stack) reihenmäßig verknüpft sind. Die Abzweigungen der Manifold-Objekte sind mit den Bundle-Objekten verbunden. Dieses Stapelmodell wird als Manifold-Modell bezeichnet und berücksichtigt alle physikalischen Phänomene, die für das gesamte Widerstandsnetzwerk entsprechend Abb. 3.7 gezeigt wurden.

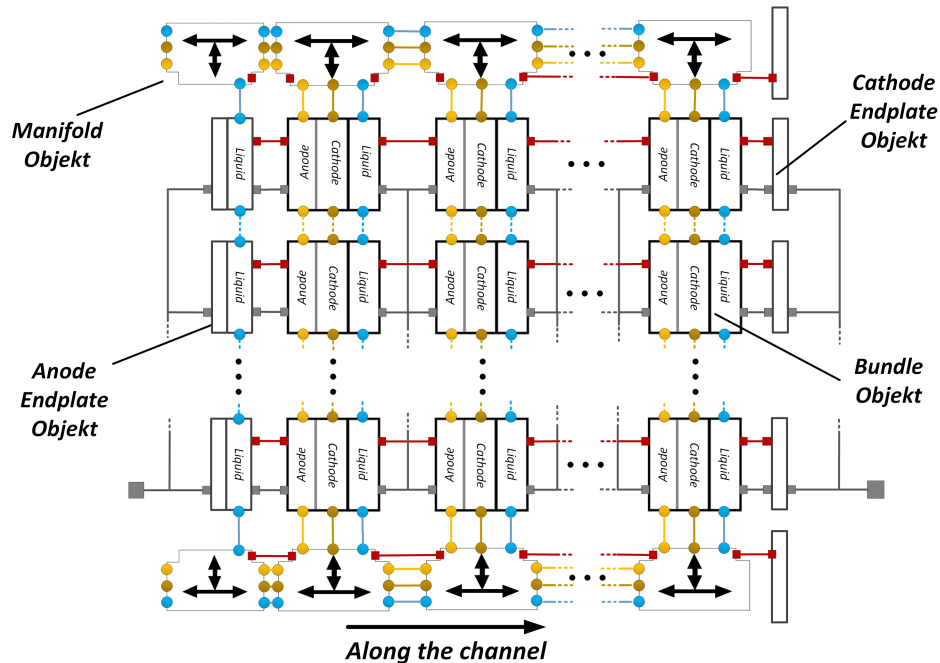


Abbildung 3.12: Verschaltung von Bundle-Objekten in einem Manifold-Modell

Links und rechts der Ortsauflösung sind jeweils die Endplatten-Objekte Anodenende und Kathodenende zu sehen. An den Anodenenden wird die Wärmeübertragung auf die anodenseitige Endplatte nochmals individuell berücksichtigt, weil die Anzahl von Kühlmittelkanälen im gesamten Brennstoffzellenstapel genau $n_{MEA} + 1$ entspricht. Am Anodenende findet daher sowohl die Wärmeleitung in die Endplatte als auch die konvektive Wärmeübertragung in den Kühlmittelkanal statt, der genauso wie im normalen Einzelbrennstoffzellenabschnitt aussieht. Am Kathodenende dagegen gibt es keinen Kühlmittelkanal. Diese Stelle wird als eine sehr dünne BPP-Schicht (von ca. 1×10^{-3} mm) betrachtet. An den Brennstoffzellenstapelrändern wird vorerst eine perfekte thermische Isolation angenommen, also keine Wärmeübertragung an die Umgebung durch freie Konvektion. In der Along-the-channel-Richtung sind diese Endplattenabschnitte nicht verbunden.

2) Homogene Verteilung (Splitter - Modell)

Im Rahmen der homogenen Verteilung kann die Problematik des Hauptgaskanals vernachlässigt und ausschließlich die Wärmeübertragung in den Einlauf- und Auslaufbereichen betrachten werden. Die Verschaltung der Objekte in einem Brennstoffzellenstapelmodell mit homogener Verteilung ist in Abb. 3.13 gezeigt. Die Verschaltung beinhaltet Header-Objekte, die nur die Bilanzen im Einlauf- und Auslaufbereich, aber nicht den Hauptgaskanal betrachten. Für die homogene Mengenstromaufteilung benutzt das Modell sogenannte Splitter-Objekte aus der Standard-TIL-Bibliothek, die auch für die Modellierung von Kreuzstrom-Wärmeübertragern eingesetzt werden ([Gräber et al. 2010]). Daher wird dieses Stapelmodell im Folgenden als Splitter-Modell bezeichnet.

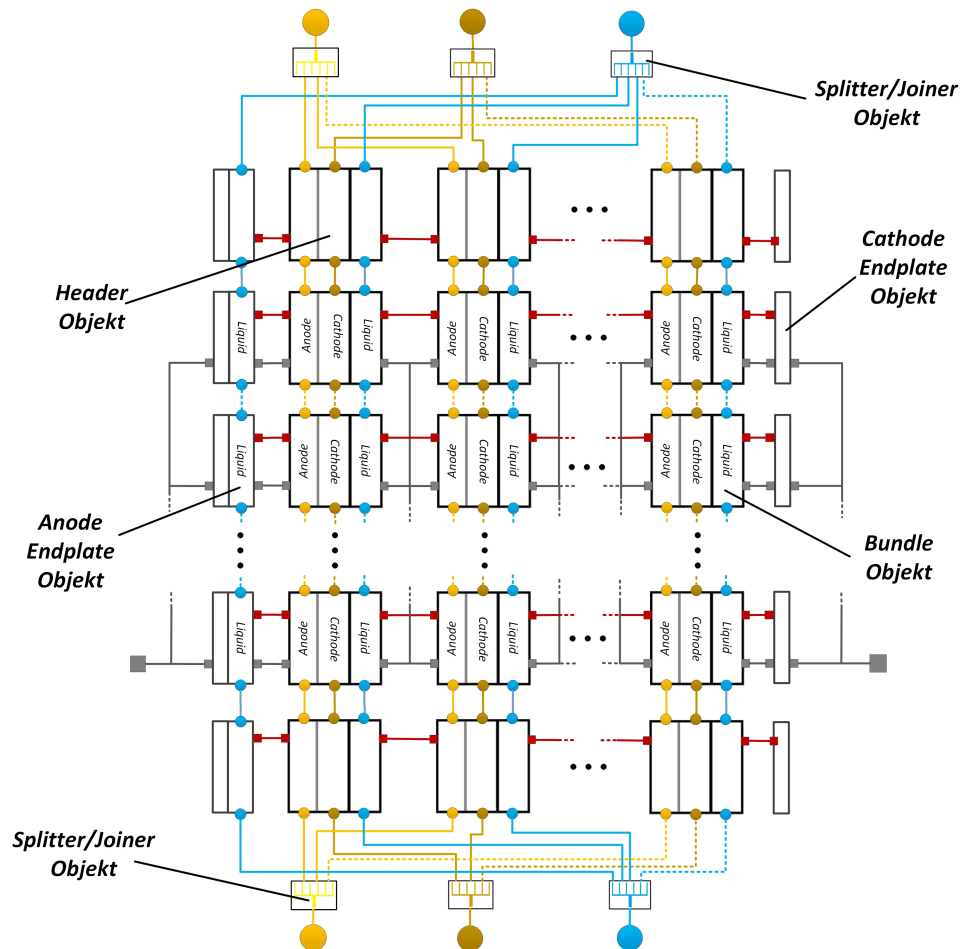


Abbildung 3.13: Verschaltung von Bundle-Objekten in einem Splitter-Modell

4. Validierung des Modells

In diesem Kapitel wird das Brennstoffzellenstapelmodell im Vergleich mit den verfügbaren Messdaten aus der Literatur validiert. Zunächst werden die Berechnungen der Temperaturverteilung, der Stromdichteverteilung und der Druckverluste den stationären Messdaten gegenübergestellt. Anschließend wird das Modell mit Daten von dynamischen Froststart-Experimenten verglichen, um die Aufheizmethodik zu validieren.

4.1. Plausibilisierung der Berechnungsergebnisse

4.1.1. Vergleich im Kontext der Einzelbrennstoffzelle

1) Messung an einer Einzelbrennstoffzelle

Zur Plausibilisierung des Brennstoffzellenmodells werden als Basis der Modellparametrierung zunächst vorhandene Messwerte aus Versuchen mit einer Einzelbrennstoffzelle verwendet. Die Gasversorgung der Brennstoffzelle ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die für das Brennstoffzellenmodell parametrisierten Materialeigenschaften sind in Anhang D dargestellt. Ein Vergleich zwischen gemessener und simulierter U-I-Kennlinie ist in Abb. 4.2 zu finden.

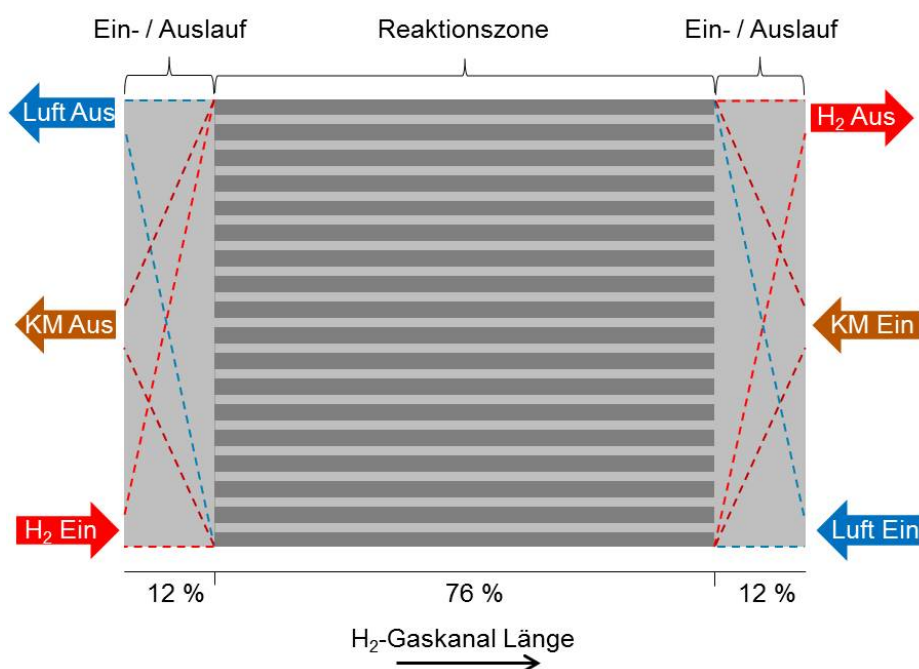


Abbildung 4.1: Schema der Strömungsrichtung der Fluide in der Einzelbrennstoffzelle

Im Vergleich ist zu erkennen, dass Abweichungen hauptsächlich nur in zwei Bereichen erscheinen: (1) Zwischen 0% und 20% Stromdichte liegt die simulierte Kurve unterhalb der gemessenen Punkte. Dieser Effekt kann auf die Verwendung der Butler-Volmer-Kinetikgleichung zurückgeführt werden, in der die Referenzstromdichten und die Durchtrittskoeffizienten eine große Rolle spielen. Eine hochgenaue elektrochemische Analyse der verwendeten MEA-Materialien steht leider nicht zur Verfügung. (2) Ab 90% Stromdichte sinkt die Spannung in der Messung etwas schneller als in der Simulation. Ein möglicher Grund könnte darin liegen, dass in der Realität die Form des Flussfeldes komplex ist, wohingegen in dem Modell eine vereinfachte parallele

Tabelle 4.1: Randbedingung des Einzelbrennstoffzellen Versuchs

Kathodengas Stöchiometrie	1.8
Kathodengas Temperatur	70 °C - 80 °C
Kathodengas Druck	2×10^5 Pa
Kathodengas Eintrittsfeuchte	variiert zwischen 35% - 70%
Anodengas Stöchiometrie	1.5
Anodengas Temperatur	70 °C - 80 °C
Anodengas Druck	2×10^5 Pa
Anodengas Eintrittsfeuchte	variiert zwischen 35% - 70%

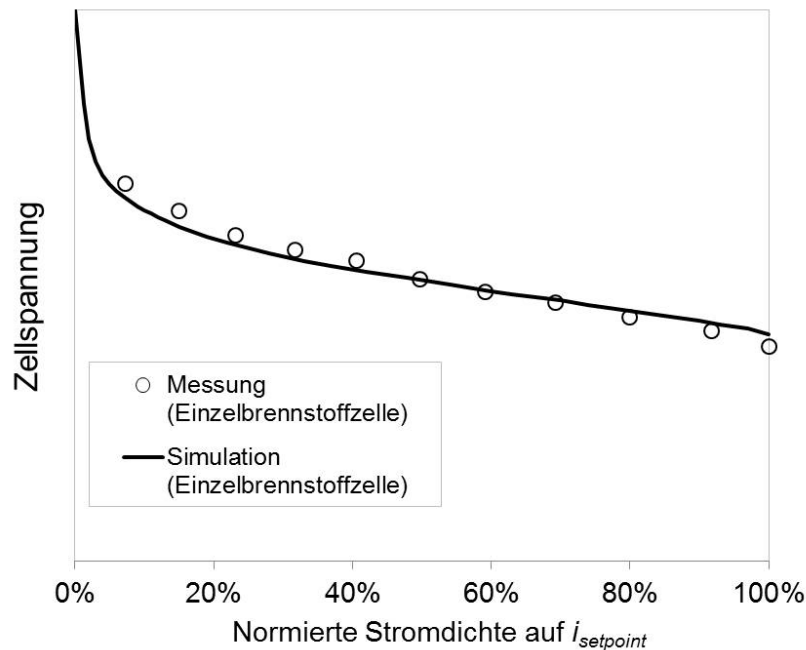


Abbildung 4.2: Vergleich zwischen gemessener und simulierter U-I Kennlinie. Messdaten zur Verfügung gestellt von [Brandau 2012]

Gaskanalstruktur für die Berechnung verwendet wird. Dieser Unterschied führt bei extremen Stofftransportsituationen zu Abweichungen. Für den Hauptbereich 20% bis 90% Stromdichte stimmen die simulierten Punkte mit den Messpunkten gut überein, dies bedeutet, dass das Brennstoffzellenstapelmodell die hauptsächlichen Betriebspunkte der Realität nachbilden kann.

2) Stromdichteverteilung entlang des Gaskanals

Als weitere Validierung wird ein Vergleich zwischen gemessener und berechneter Stromdichteverteilung vorgenommen. Da in der Realität für die Reaktionszone eine 2D aufgelöste Stromdichte vorliegt, die Modelica-Simulation aber entlang des Flussfeldes den 1D-Verlauf abbildet, wird die diagonale Linie der Stromdichte vom Kathodengaseintritt bis zum Kathodengasaustritt für den Vergleich herangezogen. Das auf den Betriebspunkt normierte Vergleichsergebnis für eine 100% Last und eine relative Feuchtigkeit von 100% (Messung von [Nowak 2014] mit gleicher Messtechnik-Ausstattung wie bei [Brandau 2012], aber mit anderer Eintrittsfeuchtigkeit) ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Messwerte zeigen eine stark inhomogene Stromdichteverteilung in der Brennstoffzelle: Zwischen Lufteintritt (rechts im Flussfeld) und Luftaustritt (links im Flussfeld) liegt nach ca. $\frac{1}{4}$ der Diagonalen (vom Lufteintritt her gesehen) der Maximalwert von 120% der Nennstromdichte. Am Luftaustritt und am Anodengaseintritt sinkt die Stromdichte auf ca.

90%. Die simulierte Stromdichte (durchgezogene Linie) zeigt vom Lufteintritt bis ca. $\frac{3}{4}$ der Kanalstrecke einen fast linearen Verlauf von 88% bis 120%, am Luftaustritt fällt sie auf 108%. Der simulierte Verlauf entspricht bezüglich der Stromdichte somit dem abgelesen diagonalen Verlauf der Messung.

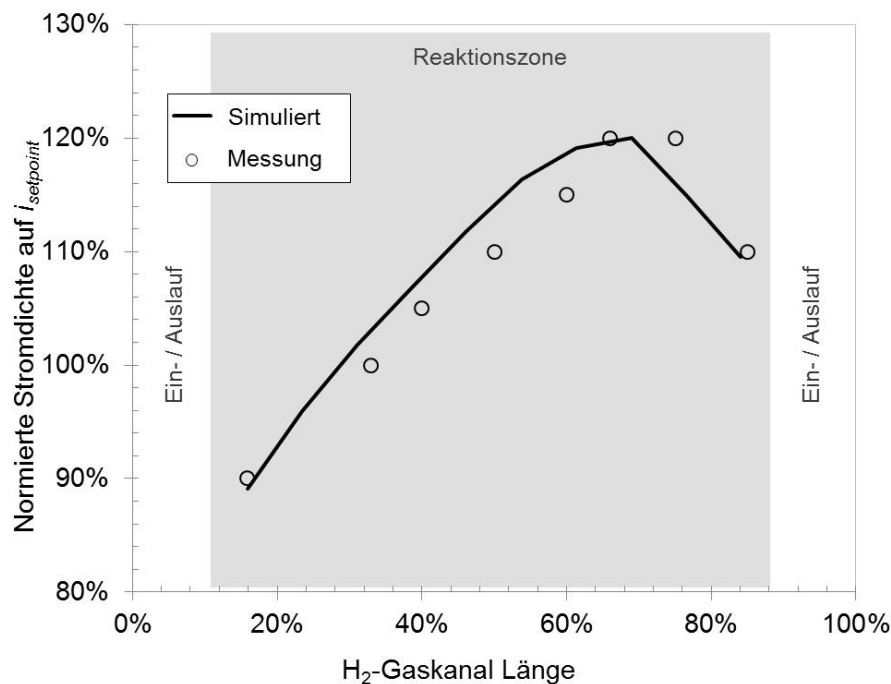


Abbildung 4.3: Vergleich zwischen gemessener (normierte Auswertung der Messergebnisse von [Nowak 2014]) und simulierter Stromdichte-Verteilung in der Einzelbrennstoffzelle bei 100% Eintrittsfeuchtigkeit

4.1.2. Berechnungsergebnisse entlang des Flussfeldes

Im Folgenden werden weitere physikalische Größen aus der Berechnung analysiert und plausibilisiert, die innerhalb eines arbeitenden Brennstoffzellenstapels unter realen Betriebsbedingungen (in-situ) entsprechend dem heutigen Stand der Technik kaum messbar sind.

a) Temperaturverteilungen entlang des Gaskanals

Abb. 4.4 zeigt den durchschnittlichen Temperaturverlauf entlang der Gasströmungsrichtung in einer Einzelbrennstoffzelle. Eintritt sowie Austritt der Gase sind jeweils an den Eckpunkten des Diagramms zu finden. Es lässt sich erkennen, dass im Gegenstrom die Anodengastemperatur am Austritt (rechte Seite des Diagrams) sehr stark abfällt, weil an dieser Stelle gerade der Eintritt des kalten Kathodengases und des Kühlmittels stattfindet. Das Anodengas wird von zwei kalten Fluiden gleichzeitig heruntergekühlt. Das Kathodengas zeigt einen parallelen Temperaturverlauf, ähnlich wie das Kühlmittel, und erreicht den Maximalwert unmittelbar vor dem Bereich des Austritts-Header (linke Seite des Diagrams).

b) Temperaturverteilung entlang der Funktionsschichten

Der Temperaturverlauf vom Anodengaskanal bis zur Bipolarplatte unter der selben Stromdichte wie in Abschnitt 4.1.1 ist in Abb.4.5 dargestellt. Die Temperaturdifferenz

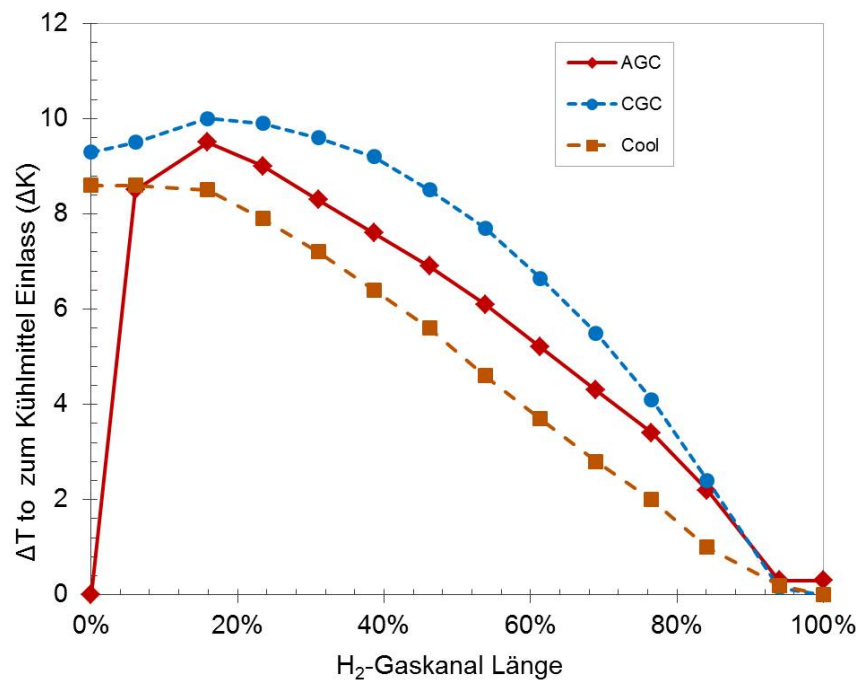


Abbildung 4.4: Berechnete Gastemperaturen entlang des Gaskanals

zwischen der Kathodenkatalyse und dem Kühlkanal liegt bei ca. 2K. Nach den publizierten Thermokameramessungen von [Matian et al. 2010] mit einem 2-Zellen-Brennstoffzellenstapel aus Johnson-Matthey-Brennstoffzellen (mit HiSPEC MEA, [JohnsonMatthey 2007]), liegt die Temperaturdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenendplatte innerhalb einer Brennstoffzelle zwischen 0.5 °C bis 2 °C, maximal bei 6.5 °C. Diese Messungen belegen, dass das Modell eine plausible Temperaturdifferenz beinhaltet.

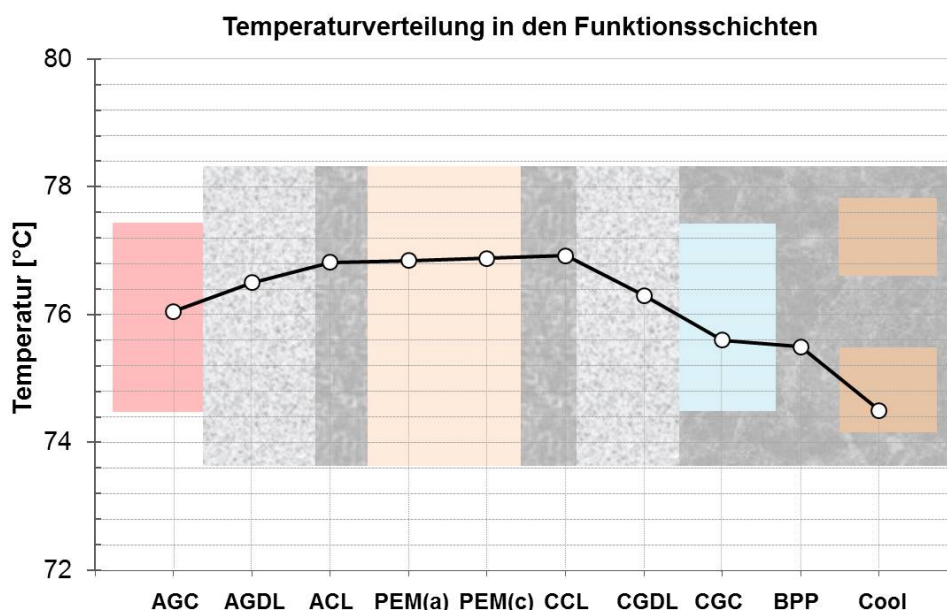


Abbildung 4.5: Berechneter Temperaturverlauf durch die Funktionsschichten

c) Temperaturverteilung entlang des Stapels

Die Temperaturverteilung wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen berechnet: mithilfe der linearen Temperaturhochskalierung und anhand des nichtlinearen Ersatznetzwerkes. Abb.4.6 zeigt den Vergleich dieser beiden Hochskalierungen für den Fall einer fünfmaligen Along-the-stack-Ortsauflösung. Bei der linearen Temperaturhochskalierung ist ein ober- und unterhalb 75.5 °C verlaufender zickzackförmiger Temperaturverlauf zu erkennen. Ursache dafür ist die Tatsache, dass das Temperaturprofil zwischen zwei Bundle-Objekt-Rändern linear aufgelöst wird. Insbesondere bei den beiden Endplatten ist daher ein starker Temperaturabfall zu erkennen. Bei der nichtlinearen Temperaturverteilung ist die zickzackförmige Schwankung nicht mehr vorhanden. Allerdings beträgt die Rechendauer der stationären Berechnung mithilfe des nichtlinearen Ersatznetzwerks fast das Zehnfache im Vergleich mit der linearen Hochskalierung. Hinsichtlich einer ersten Temperaturabschätzung des Stapels ist die lineare Hochskalierung jedoch ausreichend. Für detaillierte Berechnungen ohne Ankopplung an komplexe Subsysteme kann dagegen das nichtlineare Ersatznetzwerk eingesetzt werden.

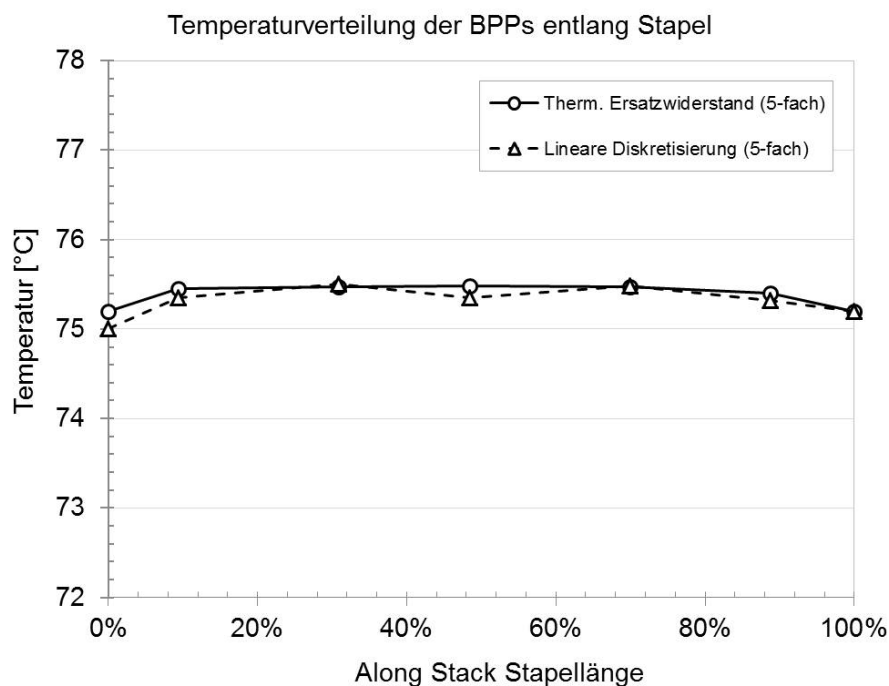


Abbildung 4.6: Berechnete Bipolarplattentemperatur entlang des Brennstoffzellenstapels

d) Relative Feuchtigkeit der Gase

Im Schlupfmodell zur Beschreibung der Zweiphasenströmung im Gaskanal gibt es eine lokale und eine konvektive Gas-Gemisch-Enthalpie (siehe dazu 2.3.4). Entsprechend gibt es eine lokale und eine konvektive relative Feuchtigkeit. Abb.4.7 zeigt den lokalen sowie den konvektiven Feuchtigkeitsgrad in beiden Gaskanälen. Im Anodengaskanal ist die lokale und die konvektive relative Feuchtigkeit identisch, weil die Feuchtigkeit stets einen Wert knapp unter 100% besitzt, so dass sich keine Tröpfchen im Anodengaskanal ansammeln. Anders sieht es im Kathodengaskanal aus, wo nicht nur Tröpfchen aus der Gasdiffusionsschicht in den Gaskanal eintreten, sondern diese auch noch mit dem Gasstrom mitgerissen werden. Die berechnete relative Feuchtigkeit des Dampfsgasgemisches liegt über der 100%-Linie im größten Kanalbereich. Das Gasgemischmodell von [Schulze 2013] stellt den übergesättigten Zustand mit einer relativen Feuchtigkeit über

100% dar, wobei die Annahme von fein verstreuten Wassertröpfchen vorliegt. In diesem Fall kann der Dampf durch den Phasenwechselprozess keine Flüssigkeit mehr aufnehmen, sondern er würde wahrscheinlich noch auskondensieren. Die entstehenden Kondensationstropfen sowie das restliche Flüssigwasser aus der Gasdiffusionsschicht können nur durch die Schubkraft der Gase ausgespült werden.

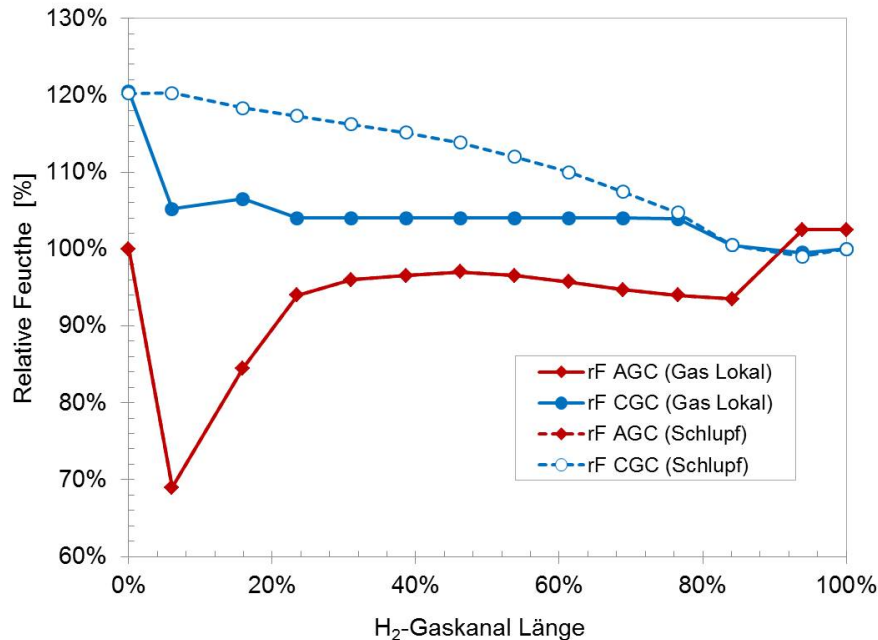


Abbildung 4.7: Berechnete Feuchtigkeit im Gaskanal bei 100% r.F. Eintrittsbedingung

e) Druckverlust

Abb. 4.8 zeigt den Verlauf der Druckverluste entlang des Flussfeldes. Wie erwartet sind die Druckabfälle im Bereich des Einlaufs und des Auslaufs aufgrund von Einmündungseffekten [Kandlikar et al. 2009] steiler als in der Reaktionszone, wo Gas oder Kühlmittel auf fast ideale Weise laminar in parallelen Kanälen fließen.

Mithilfe des Brennstoffzellenstapelmodells wurde auch die Wahrscheinlichkeit von erhöhten Zweiphasendruckverlusten bei gesenkter Anodengas-Stöchiometrie berechnet: In der Arbeit von [Nowak 2014] wurde die Stromdichte bei 100% Eintrittsfeuchtigkeit und niedriger Anodengas-Stöchiometrie vermessen. Im Experiment wurde bei niedriger Anodengas-Stöchiometrie ein stark schwankender Gasdruck sowie eine instabile Stromdichteverteilung beobachtet, wobei im Bereich des Anodengasauslaufs fast keine Stromdichte zu sehen war. Am instabilen Betriebspunkt brach die elektrische Spannung nach einigen Minuten ein. Erst nach einer Freispülung stieg in diesen Bereich die Stromdichte wieder an. Nowak begründet diesen Verlauf damit, dass sich im Bereich des Anodengasauslaufs viel flüssiges Wasser angesammelt habe. Ähnliche Instabilität auf der Anodenseite wurde von [Song et al. 2014] experimentell festgestellt. Zunächst herrschte ein stabiler Zweiphasendruck für ein paar Minuten. Wenn das flüssige Wasser jedoch nicht rechtzeitig ausgespült wurde, stieg er jedoch kontinuierlich und führte letztendlich zum Spannungseinbruch führen.

Das orts aufgelöste Brennstoffzellenmodell dieser Dissertation wurde Nowak zur Verfügung gestellt, damit dieser den Zweiphasendruckverlusten für denselben Betriebspunkt berechnen

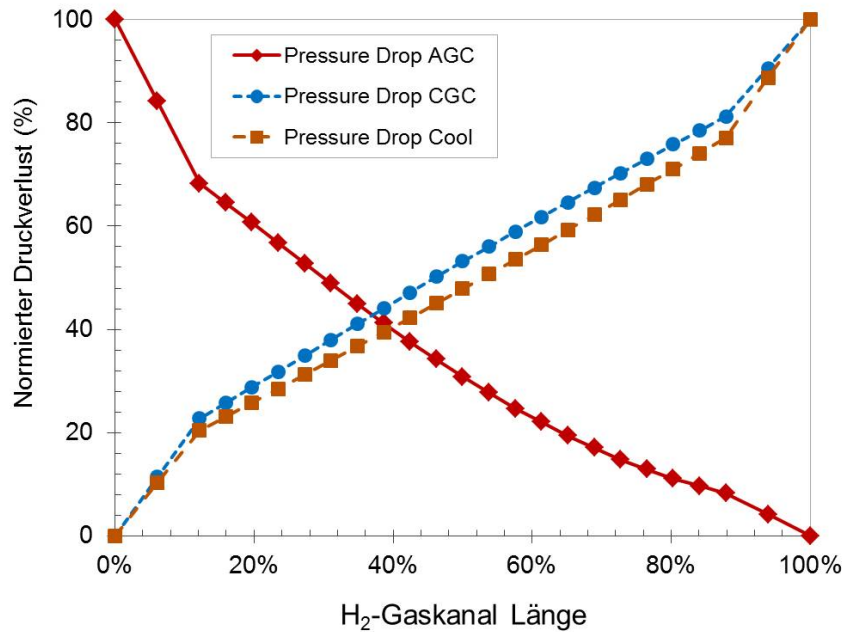


Abbildung 4.8: Berechnete Verläufe der Druckabfälle in den Gaskanälen

konnte. Das Modell prognostizierte, dass sich aufgrund der Gegenstromführung zwischen Anodengas und Kühlmittel sehr schnell flüssiges Wasser im Anodengaskanalauslauf ansammeln würde. Nach 1000s Betriebszeit würde ein mehr als 3-facher Druckverlust $\phi_{g,An}^2 > 3$ herrschen, der in der Folge noch weiter ansteigen und eventuell zum Spannungseinbruch führen würde. Ähnliche zeitliche Verläufe wurden auch von [Song et al. 2014] bei fast denselben Betriebsbedingungen beobachtet: Die Zellspannung beginnt nach Zeitdauer von 1000s, einzubrechen (Verweis auf die Abbildungen 2(a)-(g) in der Veröffentlichung von [Song et al. 2014]). Die Aussage des in dieser Arbeit erstellten Schlupfmodells stimmt somit im Wesentlichen mit den experimentellen Beobachtung von [Nowak 2014] und von [Song et al. 2014] überein.

f) Verteilung des Wassergehalts

Wassergehalt in der Membran Abb. 4.9 zeigt den Wassergehalt in der Membran $\lambda_{w,PEM}$, in der Anoden-Katalyseschicht $\lambda_{w,ACL}$ und in der Kathoden-Katalyseschicht $\lambda_{w,CCL}$ (siehe Definition in Kapitel 2.1.2). Vergleicht man die Kurven mit der Stromdichteverteilung in Abb. 4.3 vergleicht, erkennt man, dass die Stromdichte mit wachsendem Wassergehaltswert in der Kathodenkatalyseschicht von links nach rechts ansteigt. Direkt am Kathodengaseintritt sind die Wassergehaltswerte in der Membran und der Anodenkatalyseschicht jedoch zu niedrig und weisen starken protonischen Widerstand auf, sodass am Kathodengaseintritt die Stromdichte schließlich etwas abfällt. Durch diesen Vergleich lässt sich feststellen, dass der Wassergehalt auf der Kathodenseite die Stromdichteverteilung stärker beeinflusst als der Wassergehalt auf der Anodenseite. Allerdings würde bei einem sehr großen Wassergehaltunterschied wie rechts am Kathodengaseintritt der protonische Widerstand wieder ansteigen.

Flüssigwasser in porösen Schichten Die Flüssigwasser-Sättigungsgrade (Definition in Kapitel 2.2.2) in der Kathoden-Katalyseschicht s_{CCL} und Kathoden-Gasdiffusionsschicht s_{CGDL} bei 100% relativer Feuchtigkeit an beiden Eintritten ist in Abb.4.10 dargestellt. Es ist zu

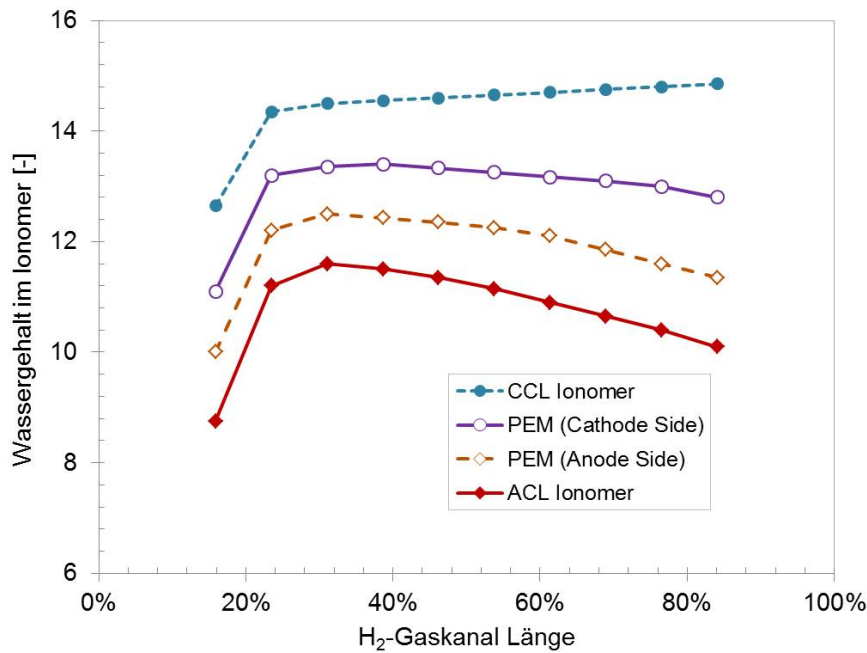


Abbildung 4.9: Wassergehalt in der Membran $\lambda_{w,PEM}$ und im Ionomer der Katalyseschichten $\lambda_{w,ACL}$, $\lambda_{w,CCL}$ (Definition in Kapitel 2.1.2)

erkennen, dass in der Reaktionszone 20% - 22% der aktiven Fläche der Kathodenkatalyseschicht von flüssigem Wasser bedeckt wäre. Entsprechend würde dieser Fall zur Leistungsabnahme im Brennstoffzellenstapel führen. Da dieser hohe Sättigungsgrad teilweise auf der hohen Stromdichte und der 100% relativen Feuchtigkeit an beiden Gaseintritten beruht, ist es für den normalen Betrieb ratsam, die Eintrittsfeuchte unter 100% zu halten.

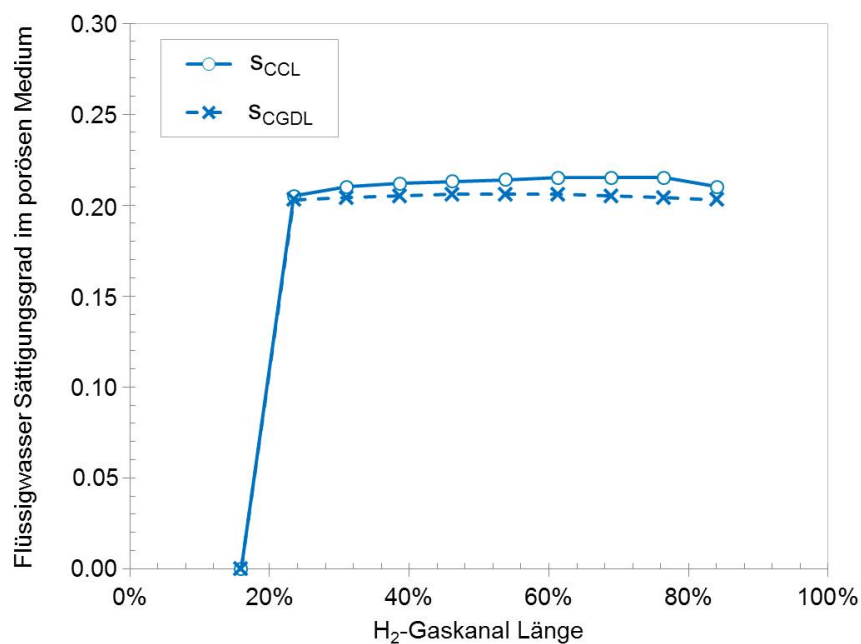


Abbildung 4.10: Flüssigwasser-Sättigungsgrad in der Kathoden-Gasdiffusionsschicht s_{CGDL} und der Katalyseschicht s_{CCL} entlang des Flussfeldes (Definition in Kapitel 2.2.2)

4.2. Validierung anhand von Daten aus Froststartexperimenten

Im folgenden Abschnitt wird der Brennstoffzellenstapel für die Froststart-Simulation parametrisiert und durch die Ergebnisse von Froststartexperimenten validiert. Die Validierung dient unter anderem dazu, die erläuterten Vereisungsmechanismen sowie die Froststart-Methodik aus Kapitel 2.4.2 simulativ zu reproduzieren und später eine ausgewählte Froststart-Methodik für die Gesamtfahrzeugsimulation einzusetzen.

4.2.1. Validierung der galvanostatischen Methode

In diesem Abschnitt wird die galvanostatische Methode (stromdichtegeführt) mit den Randbedingungen nach [Tabe et al. 2012] simuliert. Die dafür angepassten Sorptions- und Kondensationsgeschwindigkeiten sind in Tabelle D des Anhangs D gelistet. Das Ergebnis ist in Abb.4.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Vereisungszeitdauer und der Spannungseinbruch mit der von [Tabe et al. 2012] publizierten Zeitdauer weitgehend übereinstimmen. Bei allen simulierten Stromdichten war es nicht möglich, die Brennstoffzelle innerhalb von 1000s über den Nullpunkt aufzutauen. Bei der höheren Stromdichte 0.08 A cm^{-2} lag die Spannung etwas über 0.5 V . Aber auch das genügte nicht, um mehr Abwärme zu erzeugen und das Einfrieren der Katalyseschicht zu umgehen. Es ist zu erkennen, dass der Zeitverlauf der Stromspannungslinie bis zum Spannungseinbruch makroskopisch gesehen sehr gut mit den Messwerten nach [Tabe et al. 2012] zusammenpasst. Abweichungen in der Einbruchdynamik liegen vorübergehend in der Anfangsphase, was womöglich mit der Deformierung des Membrans bei Wasseraufnahme verbunden ist, die aber in dem Modell nicht berücksichtigt wird. Die ermittelte Sublimationsrate und die Phasenwechselrate werden in weiteren Froststart-Simulationen und -Vergleichen festgesetzt.

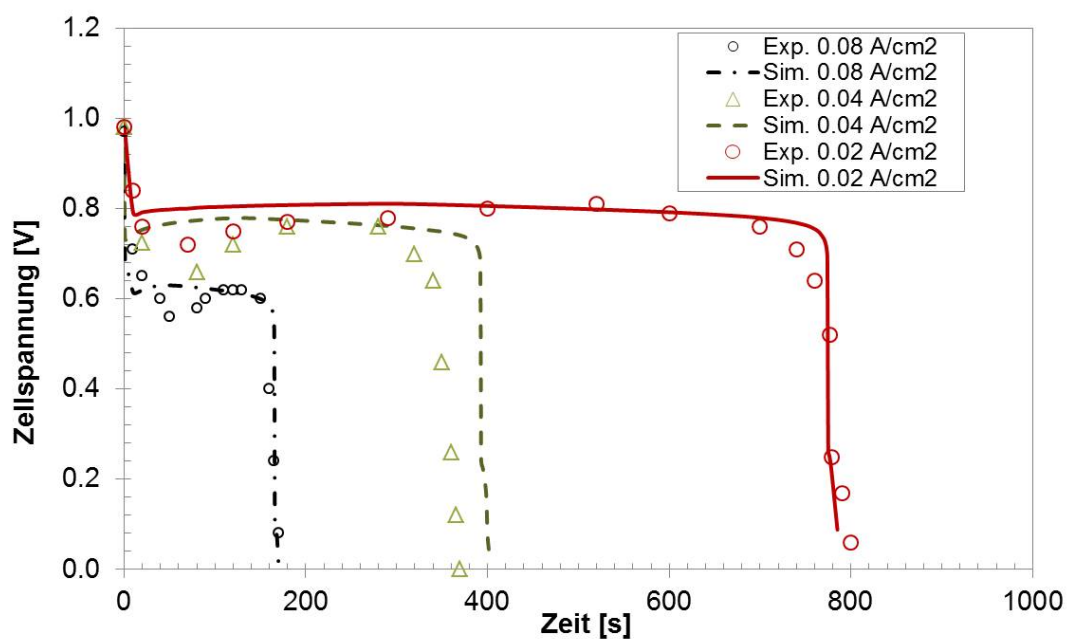


Abbildung 4.11: Simulation der galvanostatischen Methode (stromdichtegeführt) und Vergleich mit Messung aus [Tabe et al. 2012]

4.2.2. Validierung der potentiostatischen Methode

Die Publikation von [Schießwohl et al. 2009] stellt erprobte Froststartexperimente vor. Das Volumen des Kühlmittels im Kühlkreislauf wurde mit 2.5 m^{-3} abgeschätzt. Die Parameter für den Brennstoffzellenstapel zu dieser Simulation sind in der Tabelle D.5 und Tabelle D.6 im Anhang D aufgelistet. Eine Modelica-Simulation mit derselben Anzahl von Einzelbrennstoffzellen und derselben Aufheizmethodik ist in Abb.4.12 gezeigt.

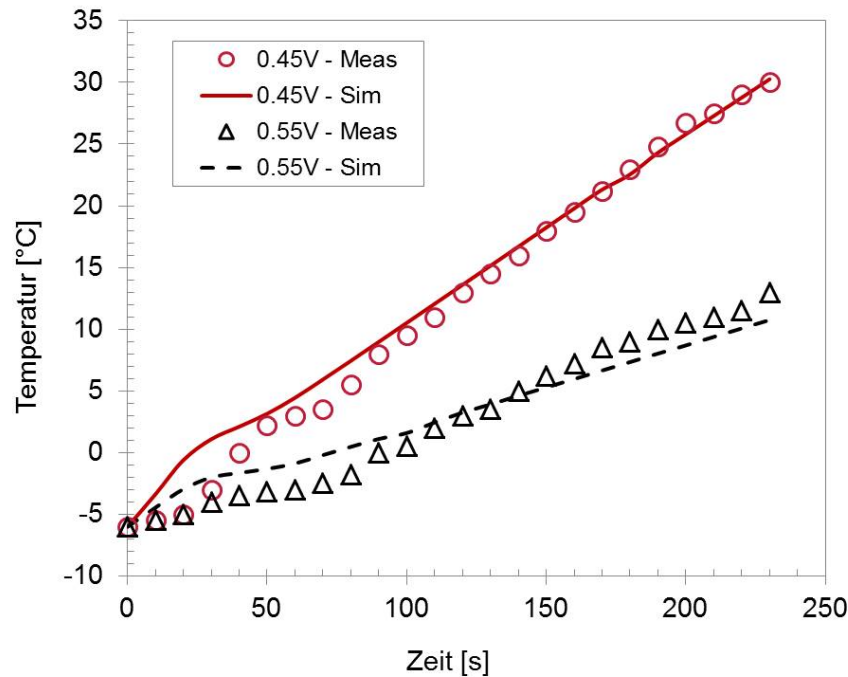


Abbildung 4.12: Simulation der potentiostatischen Methode (spannungsgeführt) und Vergleich mit Messung aus [Schießwohl et al. 2009]

Der simulierte Aufheizverlauf der durchschnittlichen Bipolarplatten-Temperatur liegt prinzipiell dicht an den Messungen. Die hauptsächlichen Abweichungen im Temperaturanstieg befinden sich direkt am Anfang des Froststarts. Eine erste mögliche Erklärung bietet die Dynamik der Kathodengasversorgung, die im Versuch ausgehend von einem abgeschalteten Zustand zuerst hochgefahren werden muss. In der Simulation wird eine Randbedingung mit konstanter Kathodengaszufuhr vorgegeben, sodass zu Beginn mehr Sauerstoff ankommt und kurzzeitig eine höhere Reaktionsrate in der Katalyseschicht vorherrscht. Eine zweite Erklärung könnte im Anfangswert des Wassergehalts in der Membran liegen. Eine gute anfängliche Befeuchtungsgrad in der Membran bedeutet einen kleineren protonischen Widerstand. Bei fixierter Spannung führt dies zu einer etwas höheren Reaktionswärme ($\lambda_{W,PEM} \uparrow \Rightarrow R_{pr,PEM} \downarrow \Rightarrow I_{fc} \uparrow \Rightarrow \dot{Q}_{prod} \uparrow$). Eine genaue Bestimmung der Anfangsfeuchtigkeit der Membran liegt in der Publikation von Schießwohl jedoch nicht vor.

Der zeitliche Ablauf des Temperaturanstiegs macht deutlich, dass sich die Abweichung zum Versuchsergebnis nach 50s verringert hat. Blickt man auf die gesamte Aufheizzeitdauer von 250s, in der die Simulationsergebnisse ab 50s bis 250s mit den Streupunkten aus dem Versuch eindeutig besser zusammenpassen, so hat die Abweichung in der Froststartphase nicht den gesamten Kaltstart beeinflusst. Nach Erreichen von 0°C spielen die Leistungsregelung des

Brennstoffzellenstapels und die thermische Masse im System eine größere Rolle. Somit passt das Modell, abgesehen von den Anfangsbedingungen, mit dem Versuchsergebnis gut überein. Mit der Simulation der potentiostatischen Methode ist auf jeden Fall deutlich geworden, dass für den schnellen Froststart innerhalb von 60s eine durchschnittliche Einzelbrennstoffzellenspannung von unter 0.45 V sinnvoll ist.

4.2.3. Validierung der Rapid-Warmup-Operation-Methode

Die identifizierten Sublimations- und Desublimationsparameter werden für eine Simulation der Rapid-Warmup-Operation-Methode für einen 340-Brennstoffzellenstapel eingesetzt und mit den von [Naganuma et al. 2012] publizierten Ergebnissen ihrer Messungen am Brennstoffzellenfahrzeug verglichen. Ein Unterschied in der Betriebsstrategie der Simulation liegt darin, dass die Einzelbrennstoffzellenspannung ab 5s von offenen 1.0 V auf 0.25 V gesetzt wird, wobei im Versuch von [Naganuma et al. 2012] die Spannung noch niedriger eingestellt sein sollten (nach Schätzung des Autors liegt sie unter 0.10 V). Die Kathodengas-Stöchiometrie wird auf 1.10 gesetzt, bei [Naganuma et al. 2012] sind es 1.13. Eine sehr niedrige Kathodengaszufuhr unter 0.25 V ist im Modelica-Modell numerisch instabil und fordert eine besonders differenzierte Luftverdichterregelung und Bypass-Ventil Steuerung zur Überschussregelung. Die Erstellung solch einer Regelung liegt allerdings außerhalb des Themenbereichs dieser Dissertation. Das Volumen im Kühlkreislauf entspricht demjenigen bei der Validierung der potentiostatischen Methode im Kapitelabschnitt 4.2.2. Das simulierte Ergebnis ist in Abb. 4.13 dargestellt.

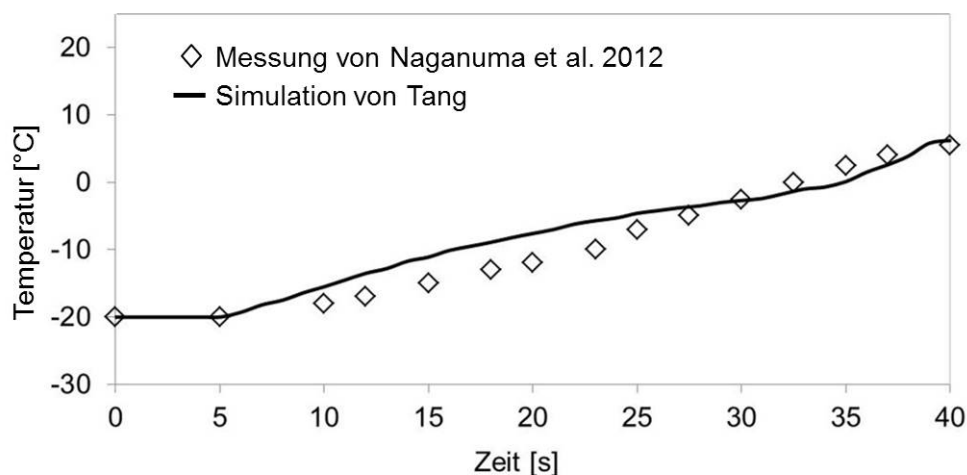


Abbildung 4.13: Simulierte Rapid-Warmup-Methode und Vergleich [Naganuma et al. 2012]

Die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapelmodells zeigt zu Anfang einen etwas schnelleren Anstieg als in der Publikation, ähnlich wie bei der Validierung in Abb. 4.12. Zwischen 10s und 25s beträgt der maximale Temperaturunterschied ungefähr 5 °C. Ein äußerst wahrscheinlicher Grund für die Abweichung liegt in der Dynamik des Kühlkreislaufs, der Pumpensteuerung und der Kathodengaszufuhr. Es könnte sein, dass die Kühlmittelpumpe im Versuch von [Naganuma et al. 2012] langsamer war als in der Simulation. Außerdem müsste im realen Versuch der Luftverdichter aus dem abgeschalteten Zustand zuerst hochfahren, sodass eine Verzögerung in der Luftzufuhr vorliegen könnte. In der Simulation dagegen wird die Luftzufuhr als ideal konstant mit 1.10 angenommen. Daher kann es sein, dass in der Simulation zwischen 10s - 25s eine größere Menge Luft zugeführt wird als in der publizierten Messung.

Insgesamt stimmen für den Temperaturbereich von -20°C - 5°C betrachtet, der allgemeine thermische Verlauf der Simulation und der Messung überein.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass das Brennstoffzellenstapelmodell im Wesentlichen die in der Realität gemessenen Kaltstartversuche abbildet. Eine iterative Verbesserung der Modellparametrisierung wäre durchaus noch möglich, um eine Validierung von 100% zu erreichen, was aber nicht Ziel und Zweck dieser Arbeit ist. Im nächsten Schritt werden die identifizierten Parameter und Materialeigenschaften in die Gesamtfahrzeugsimulation eingesetzt.

5. Integration in ein Gesamtfahrzeugmodell

In diesem Kapitel wird die Systemperipherie des Gesamtfahrzeugmodells erklärt. Im Kaltstartbetrieb des Gesamtfahrzeugs wird neben den in Kapitel 4 validierten Froststartmethoden auch der Energieverbrauch des gesamten Antriebsstrangs und die Energieeffizienz bewertet. Im Rahmen der Bewertung der Energieeffizienz wird auch die Nutzung der in der Froststart- und Aufheizphase entstandenen Abwärme des Brennstoffzellenstapels für die Fahrgastraumbeheizung berücksichtigt. Als Hauptnebenverbraucher im Kaltstartbetrieb werden der konventionelle Hochvolt-PTC (HV-PTC) und eine CO₂-Wärmepumpe miteinander verglichen. Die Materialeigenschaften und Geometriedaten des Brennstoffzellenstapels für die Gesamtfahrzeugsimulation entsprechen denen der Validierung der Einzelzellenversuche (Anhang D). Die Bilanzgleichungen der Subsystemkomponenten sind in Anhang E gegeben.

5.1. Subsysteme und Verschaltung

5.1.1. Peripheriesystem

1) Verschaltung im Referenzsystem (Peripheriesystem HV-PTC)

Zuerst ist eine Verschaltung definiert worden (siehe Abb. 5.1), in der alle kritischen Gasversorgungs- und Kühlmittelkomponenten vorhanden sind. Die Abwärmenutzung für die Fahrgastraumbeheizung wird als wichtigster Nebenverbrauch in die Betrachtung einbezogen. Die Referenzperipherie verwendet, außer den üblichen Heizungswärmeübertragern (HWT), einen Hochvolt-PTC (HV-PTC), der bereits seit langem in Dieselfahrzeugen eingesetzt wird. Daher wird dieser Referenzperipherie abgekürzt als System HV-PTC bezeichnet. Der elektrische Wirkungsgrad des HV-PTC wird auf 90% geschätzt. Im Referenzsystem des Antriebsstrangs ist der Hochtemperaturkühlkreislauf (HT-KKL) des Brennstoffzellenstapels mit dem Batteriekühlkreislauf (Batt-KKL) durch einen Batterie-HX-Wärmeübertrager verbunden. Diese Verbindung dient dazu, die in der Froststartphase im HT-KKL entstandene Abwärme zur Aufheizung des Batteriemoduls zu nutzen.

2) Verschaltung mit einer Luft-Wärmepumpe (Peripheriesystem - FEHX)

Seit einigen Jahren wird an der Entwicklung einer Wärmepumpe gearbeitet, die insbesondere in der Elektromobilität einen möglichen Ersatz für den HV-PTC darstellen soll. Das Prinzip dieser Wärmepumpe besteht darin, dass sie auf ihrer Niederdruckseite mithilfe eines Verdampfers Wärme aus der Umgebung ziehen kann. Dies gelingt durch gezielte Drosselung des Kältemittels (typischerweise ein VLE-Fluid, Vapor-Liquid-Equilibrium Fluid) auf eine Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur, sodass Wärme aus der Umgebungsluft auf das Kältemittel übertragen werden kann. Anschließend wird das Kältemittel über einen Verdichter auf Hochdruck verdichtet und kann so, mithilfe eines Verflüssigers bzw. Gaskühlers, seine Wärme an den Fahrgastraum abgeben. Für mobile Anwendungen und Temperaturen unter 0 °C hat sich CO₂ gegenüber R134a als das klimaschonendere Kältemittel mit besserem thermodynamischen Potenzial für Tieftemperaturbereiche erwiesen. Der wesentliche Grund für die bessere Eignung liegt darin, dass die volumetrische Kälteleistung von CO₂ größer ist und

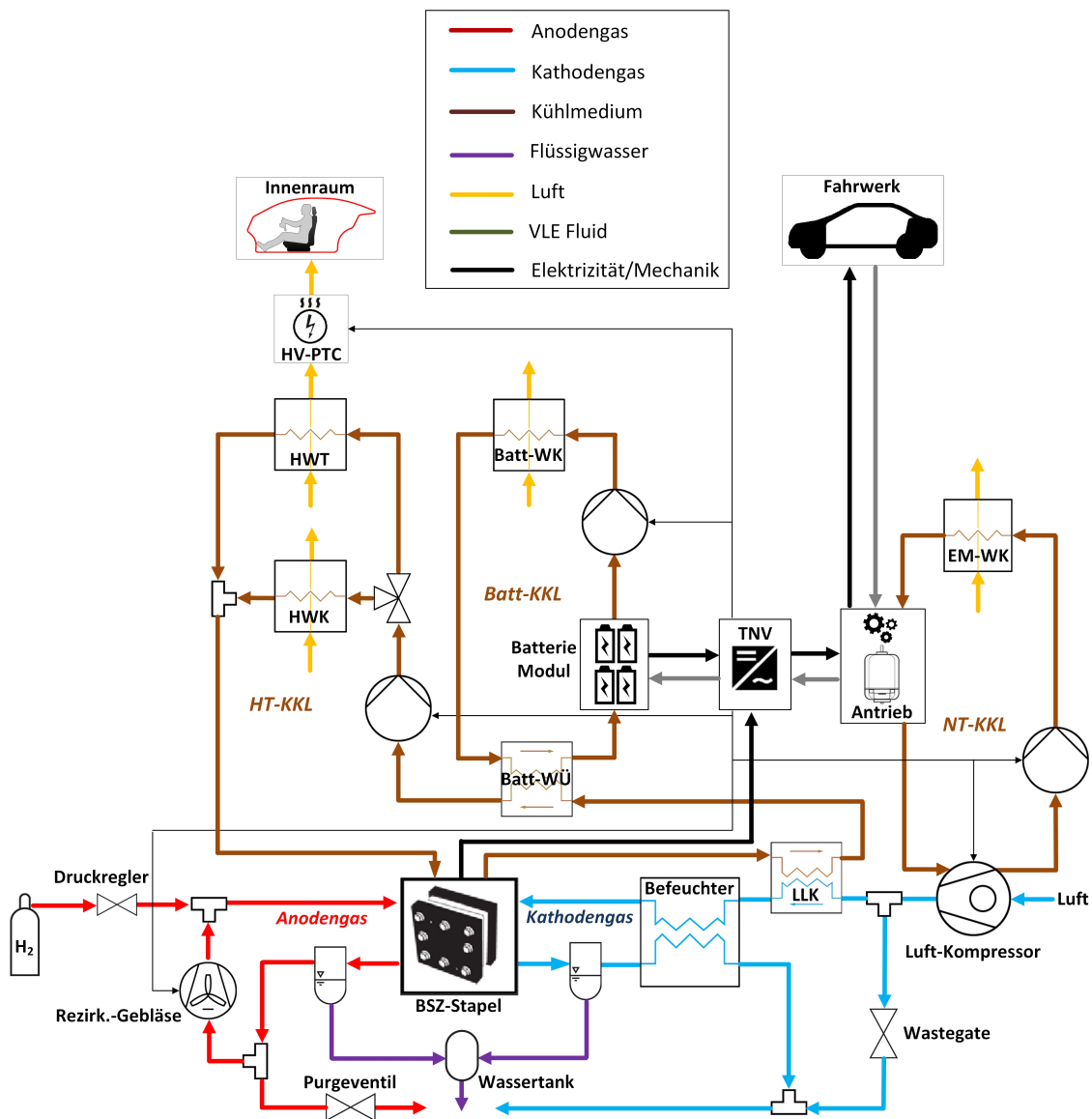
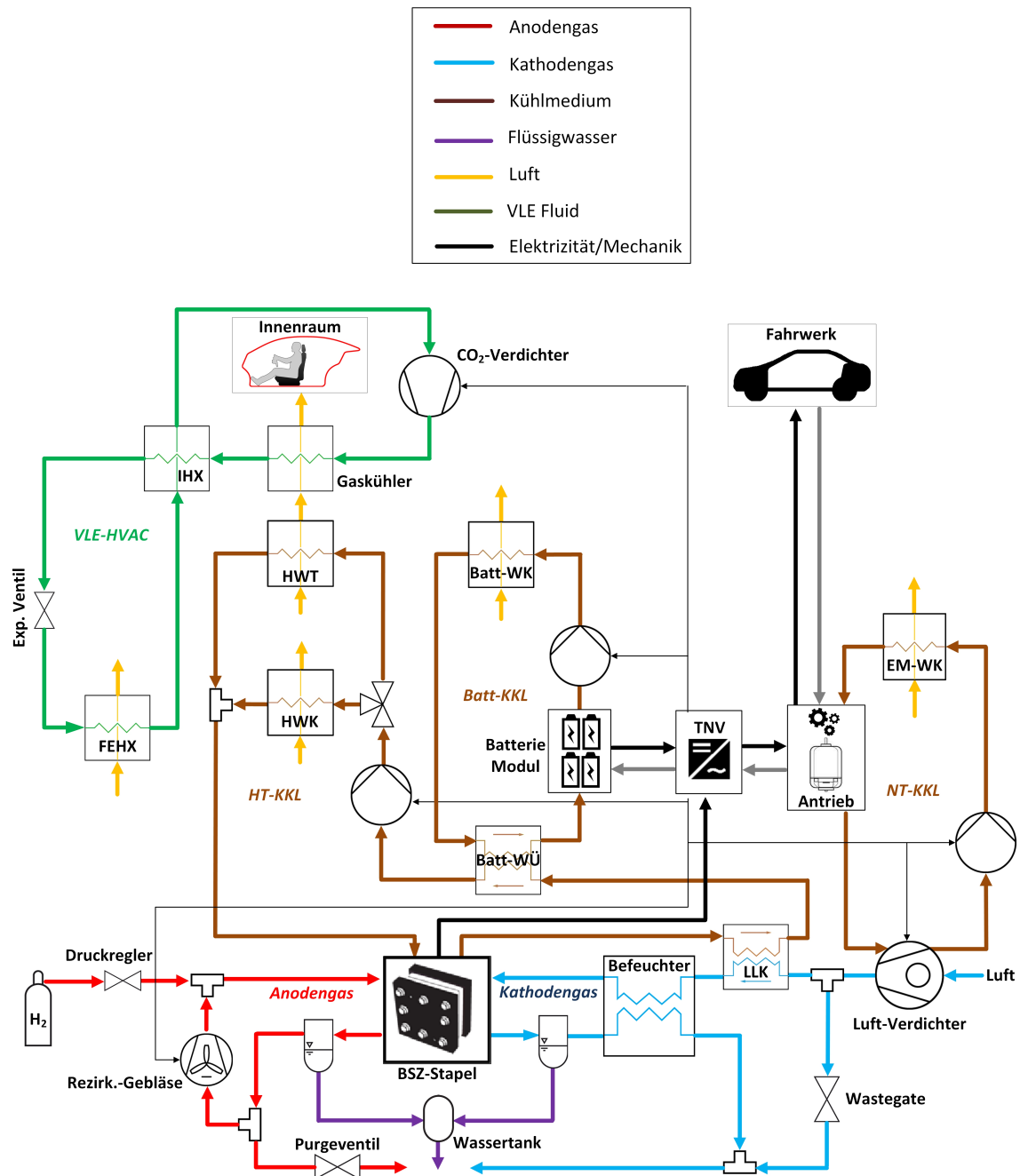


Abbildung 5.1: Peripherie des Antriebsstrang mit HV-PTC

daher der Verdichter mit kleinerem Hubvolumen ausgelegt werden kann. Der Wirkungsgrad eines CO_2 -Verdichters ist deutlich besser als der eines R134a-Verdichters unter gleichen niedrigen Temperaturbedingungen. [Kim et al. 2009] zeigen bereits eine experimentelle CO_2 -Wärmepumpeauslegung für Brennstoffzellenfahrzeuge. Aufgrund des besseren thermischen Wirkungsgrads für Winterfälle wird in der Gesamtfahrzeugsimulation die CO_2 -Wärmepumpe mit einem elektrischen Scrollverdichter als Ersatz des HV-PTCs für den Kaltstartbetrieb bewertet.

Die Peripherie mit der Luft-Wärmepumpe ist in Abb. 5.2 dargestellt. Abgekürzt wird diese Peripherie als System-FEHX benannt, der NT(Niedertemperatur)-Verdampfer vor dem Hauptwasserkühler (HWK) wird als FrontEnd-HX bezeichnet. Für den FrontEnd-HX wird die Defrosting-Situation betrachtet. Sie entsteht, wenn die Temperatur des Kältemittels sehr weit unterhalb der Umgebungstemperatur liegt und dadurch sehr hohe NT-Verdampferleistungen für längere Zeit unterstützt werden müssen ([Steiner et al. 2015])). Für diese Arbeit wird die maximal erlaubte Eingangstemperaturdifferenz auf 5K festgelegt.


 Abbildung 5.2: Peripherie des Antriebsstrangs mit einer CO₂-Wärmepumpe (nur FEHX)

3) Verschaltung mit einer Luft-Kühlmittel-Wärmepumpe (Peripheriesystem - HT Verdampfer)

Als weitere Wärmequelle könnte die Restwärme im HT-KKL für die Wärmepumpe erschlossen werden. In der Auslegung dieser Peripherie wird hinter dem HWT noch ein sogenannter Hochtemperaturverdampfer eingebaut, der Wärme aus dem Kühlmedium in den Kältemittel-Kreislauf einbezieht (siehe Abb. 5.3). Diese Verschaltung der Peripherie wird auch System-HT-Verdampfer genannt.

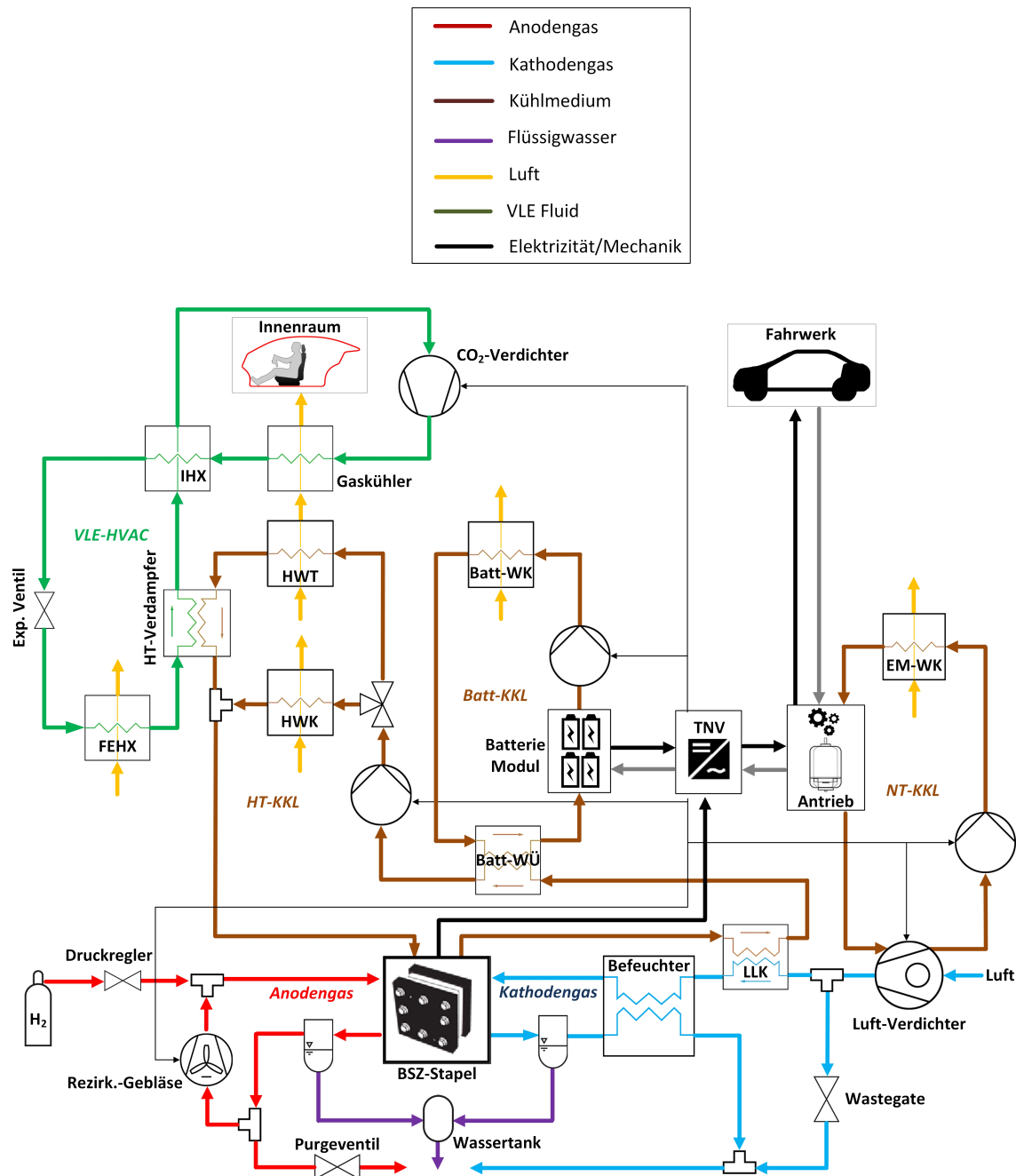


Abbildung 5.3: Peripherie des Antriebsstrangs mit einer CO₂-Wärmepumpe (FEHX und HT-Verdampfer)

5.1.2. Befeuchtermodul

Für das Befeuchtermodul im Kathodengas-Subsystem wurde entsprechend dem Modellierungsprinzip des Wärmeübertragers ebenfalls der Finite-Volumen-Ansatz gewählt. In dem Befeuchtermodul sind die Befeuchtungszellen untereinander in Reihe verschaltet (siehe Abb. 5.4). Links in der Abbildung ist die interne Verschaltung dieser Befeuchter-Bausteine für das gesamte Befeuchtermodul im Kathodengasstrang gezeigt. Für jede einzelne Befeuchtungszelle, genauso wie in den Bundle-Objekten, gilt die Massenbilanz und die Energiebilanz, allerdings mit dem einen Unterschied, dass in den Befeuchterzellen keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Um die Permeation des Wassers von einer Seite zur anderen Seite darzustellen, wird ein Netto-Diffusionskoeffizient verwendet, der diesen Permeationsvorgang beschreibt. Die

Diffusion von Wasserdampf und anderen Komponenten von der Abgasseite bis zur Frischluftseite lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\dot{m}_{diff,i} = \beta A_{humd,i} \cdot (p_{i,wet} - p_{i,dry}) \quad (5.1)$$

wobei $p_{i,wet}$ und $p_{i,dry}$ der Partialdruck der Komponente i im feuchten Abgasstrang und im trockenen Zufuhrstrang des Befeuchtermoduls ist. Die Permeationskoeffizienten für H_2O wurden entsprechend der Messung von [Brandau 2012] für Hohlfasermodule angepasst. Im Falle eines idealen Befeuchters würden die Gaskomponenten O_2 , N_2 und H_2 die Membran nicht durchdringen. Daher wird die Permeation dieser Gaskomponenten als vernachlässigbar betrachtet.

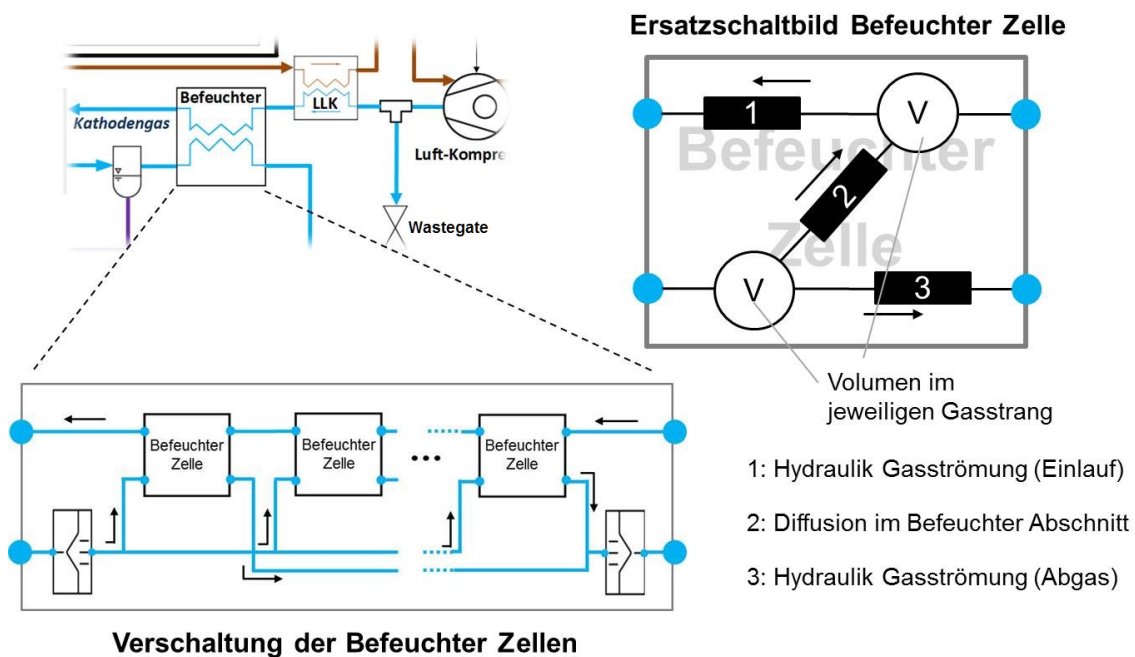


Abbildung 5.4: Modellierungsverfahren des Befeuchtermoduls mit Modelica-Objekten (Graphische Darstellung der inneren Verschaltung)

5.1.3. Batteriemodul

Ein Batteriemodul ist für ein Brennstoffzellenfahrzeug von großer Wichtigkeit, da es als Hilfsenergiequelle zur Kompensation von Schwankungen in der dynamischen Leistungsanforderung dient. Überschüssige elektrische Energie in der Froststartphase kann durch ein Batteriemodul aufgefangen werden ([Berger 2009]). In dieser Arbeit wird ein Vollhybrid-Batteriemodul mit 1.5 kWh Energiekapazität betrachtet, welches durch einen aktiven Flüssigkühlkreislauf abgekühlt bzw. aufgeheizt wird. Die Modellierung dieses Batteriemoduls basiert auf der öffentlich verfügbaren EES-Bibliothek von [Einhorn et al. 2011]. Leider verfügt diese Bibliothek zum Zeitpunkt des Abrufes durch den Autor über keine vollständige thermische Bilanzierung. Um die Wärmeströme in den Kühlmedien modellieren zu können, werden daher Komponenten aus der Modellbibliothek TIL von [Gräber et al. 2010] benutzt. Die vollständige und detaillierte Beschreibung des Batteriemodells ist in Anhang E detailliert aufgelistet.

5.1.4. Kühlkreisläufe und HVAC

1) Kühlkreisläufe

In Abb. 5.1, Abb. 5.2 und Abb. 5.3 ist zu sehen, dass sich auf der Gesamtfahrzeugebene drei Kühlkreisläufe befinden: Einer davon ist der Hochtemperaturkreislauf (HT-KKL), der mit dem Brennstoffzellenstapel in Verbindung steht und im Normalbetrieb eine Betriebstemperatur bis 75 °C erreichen soll. Weiterhin sind die Antriebskomponenten mit dem Niedertemperaturkreislauf (NT-KKL) verbunden, der eine Betriebstemperatur von 50 °C besitzt. Schließlich ist das Batteriemodul mit einem eigenen Kühlkreislauf gepaart, der einen Plattenwärmeübertrager mit dem Hochtemperaturkreislauf (HT-KKL) verbindet. Da keine konkreten Kühlergeometrien von spezifischen Fahrzeugmodellen bekannt sind, werden sie zunächst für den HT-KKL, Batt-KKL und NT-KKL als gleich angenommen, wobei der Batt-HWK und der NT-HWK nur jeweils 30% bzw. 70% des Kühlerluftstroms erhalten.

Eine praktische Maßnahme im Rahmen des Thermomanagements und der Senkung des Energieverbrauchs ist der Einsatz eines Bypass-Ventils für den HWT-Wärmeübertrager, wobei der Bypass entweder eine luftseitige oder eine kühlmittelseitige Strömung besitzt. Die Öffnung eines Bypass-Ventils (HWT-Bypass-Öffnung) bewirkt, dass das Kühlmittel nicht mehr durch den Wärmeübertrager fließt und somit keinerlei Wärme an den HVAC-Luftpfad abgegeben wird. Auf diese Weise heizt sich der HT-KKL bei gleicher Abwärmemenge des Brennstoffzellenstapels schneller auf. Sobald das Kühlmittel eine bestimmte Temperatur erreicht hat, wird das Bypass-Ventil geschlossen und das Kühlmittel fließt durch den Wärmeübertrager. Der Zeitpunkt des Schließens sollte so gewählt sein, dass der Froststart des Brennstoffzellenstapels bereits erfolgreich abgeschlossen ist und die Wärmeabgabe durch den HWT den Wirkungsgrad des Brennstoffzellenstapels nicht nennenswert beeinflusst. Da der Einsatz des HWTs einen geringeren Nebenverbrauch im HVAC zur Folge hat, muss die HWT-Bypass-Maßnahme auf der Gesamtfahrzeugebene betrachtet werden. In der Gesamtfahrzeugsimulation werden verschiedene Temperaturpunkte zur Untersuchung der HWT-Bypass-Maßnahme ausgewählt, die im Folgenden als HWT-Bypass-Temperatur $T_{\text{HWT,aktiv}}$ bezeichnet werden. Für den HT-Verdampfer gibt es entsprechend auch einen Zuschaltzeitpunkt $T_{\text{HTVerdampfer,aktiv}}$. In den Untersuchungen von [Wang 2013], [Xu 2014] zur Gesamtfahrzeugsimulation wird festgestellt, dass der HT-Verdampfer idealerweise erst nach dem HWT-Einsatz (d.h. HWT-Bypass) zugeschaltet werden sollte. Ein früheres Entziehen von Abwärme aus dem HT-Verdampfer würde bewirken, gegen das HWT-Betriebsziel zu arbeiten. Denn die Fahrgastraum-Aufheizung würde dadurch verlangsamt, was zu mehr Energieverbrauch führen würde.

2) Heizbedarf im Fahrgastraum

Für die Ermittlung des dynamischen Heizbedarfs wird ein Fahrgastraummodell verwendet, welches vom Institut für Thermodynamik und von der TLK-Thermo GmbH speziell für Gesamtfahrzeuge entwickelt wurde (siehe [Petr et al. 2013]). Die Parametrisierung des Fahrgastraummodells basiert auf den numerischen Studien von [Correia 2009], [Kossel 2011] sowie auf Kennzahlenwerten aus [Großmann 2010]. Das Fahrgastraummodell berücksichtigt nur die konvektive Wärmeübertragung zwischen Luft und Fahrzeugkarosserie. Wärmeeintrag durch Strahlung und Scheibenbeschlag werden für den extremen Winterfall nicht berücksichtigt. Der Fahrgastraum wird, beginnend mit dem Fahrzeugstart, durch einen konstanten Umluftbetrieb (80%) beheizt, sodass er schnellstmöglich die gewünschte Soll-Temperatur von 25 °C erreicht. Die Heizleistung wird in Abhängigkeit von der Fahrgastraumtemperatur geregelt ([Petr et al. 2012], [Petr et al. 2013]). Die gesamte Regelungsmethodik der Heizungsleistung ist in Abb.5.5



Für die Gasversorgungsregelung wird eigens eine Regelungsstrategie entwickelt, die die Stöchiometrie und die Wastegate-Regelung für die Rapid-Warmup-Operation-Methode gewährleistet (Das Wastegate ist eine Auslassöffnung mit Ventil, das direkt hinter dem Luftverdichter liegt und geöffnet wird, wenn überschüssige Luftmengen nach dem Verdichten abgeführt oder wenn der Eintrittsdruck zum Brennstoffzellenstapel gemindert werden soll). Außerdem wird eine entsprechende Leistungsregelung für den Brennstoffzellenstapel sowie eine Betriebsstrategie für das Gesamtfahrzeug-Energiemanagement implementiert. Diese sollen dafür sorgen, Schwankungen zwischen dem Fahrleistungsbedarf und der Leistung, die vom Brennstoffzellensystem zur Verfügung gestellt wird, mit Hilfe eines kleinen Li-Ionen-Batteriemoduls zu kompensieren oder den Überschuss an Energie einzuspeichern. Für eine robuste Auslegung der Regler wird die Gain-Scheduling-Methodik angewendet, um in verschiedenen Lastenbereichen unterschiedliche Verstärkung und Integrationszeiten zu erreichen. Diese Gain-Scheduling-Methodik wurde bereits von [Kubaneck 2013] und [Wang 2013] erfolgreich angewendet.

5.2.1. Stapel-Froststart-Strategie

Die Kaltstartregelung für den Brennstoffzellenstapel beinhaltet insgesamt drei Phasen: (1) Froststart mit der Rapid-Warmup-Operation-Methode bis 5°C ; (2) Umschaltung von der potentiostatischen Methode auf die galvanostatische Methode in 10 Sekunden (Umschaltung der Betriebsart von Wärmeerzeugung auf elektrische Energieerzeugung) und Leistungsregelung des Brennstoffzellenstapels durch die galvanostatische Methode; (3) Warmlaufphase mit 10% Nennleistung bis 60°C Betriebstemperatur. Dabei ist es in der ersten Phase sehr wichtig, dass die Kathodengasversorgung eine geringere Stöchiometrie regelt als im normalen Betrieb. Das Schema der gesamten Leistungsregelung des Brennstoffzellenstapels ist in Abb. 5.6 gegeben.

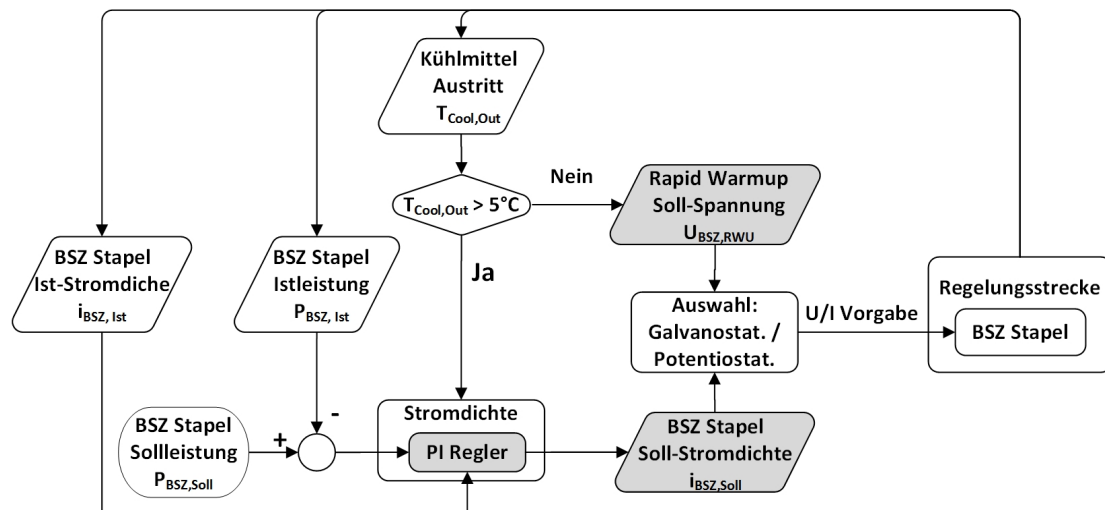


Abbildung 5.6: Schema der Leistungsregelung des Brennstoffzellenstapels mittels der Rapid-Warmup-Methode

Das Umschalten zwischen der galvanischen und der potentiostatischen Methode wird durch einen virtuellen Schalter modelltechnisch umgesetzt, siehe Abb. 5.7. In der

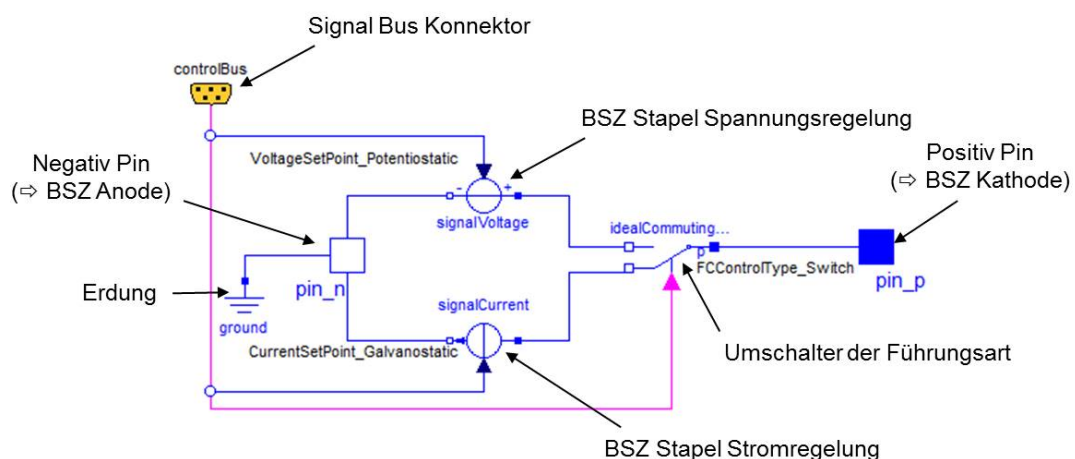


Abbildung 5.7: Schaltung zwischen der galvanostatischen und der potentiostatischen Methode zur Leistungsregelung in Modelica Objektdiagramm mit Komponenten aus der Standard-Modellbibliothek

Rapid-Warmup-Operation-Methode wird der obere Schaltkreisweg verbunden und die

Soll-Spannung der Spannungsquelle zugeordnet. Nach dem erfolgreichen Froststart schaltet der Schalter auf den unteren Stromweg um und der Soll-Strom wird vorgegeben.

5.2.2. Gasversorgungsregelung

Die Gasversorgungsregelung für die Kathodenseite und die Anodenseite ist in Abb.5.9 und Abb. 5.8 gezeigt. Auf der Kathodenseite wird dem Stapel während des Froststarts unbefeuchtete Luft mit einer Stöchiometrie von 1.15 zugeführt. Zu diesem Zeitpunkt ist der sogenannte Befeuchter-Bypass geöffnet. Um die absolut zugeführte Luftmenge gering zu halten, damit während der Froststartphase eine Stromdichte von 0.1 A cm^{-2} nicht überschritten wird, wird eine Wastegate-Regelung implementiert, die vor dem Ladeluftkühler die überschüssige Luft aus dem Gaszufuhrstrang entnimmt. Auf der Anodenseite wird in dieser Phase mit der üblichen Stöchiometrie operiert (Abb. 5.9). Zu Beginn der Aktivierung der Rapid-Warmup-Operation-Methode muss dafür gesorgt sein, dass die Ventile geöffnet sind und dadurch ein gewisser Gasdruck aufgebaut werden kann.

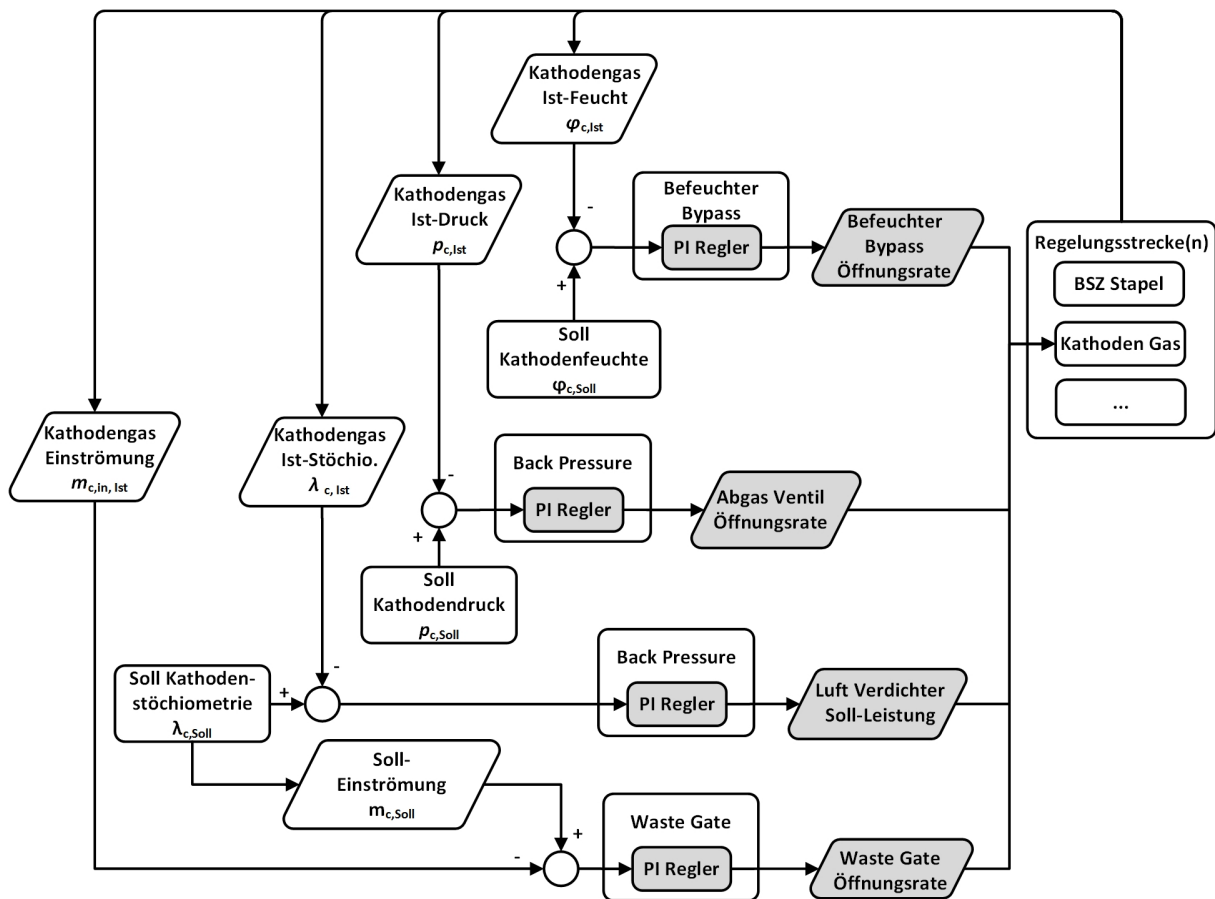


Abbildung 5.8: Regelungsschema der Kathodengas-Versorgung

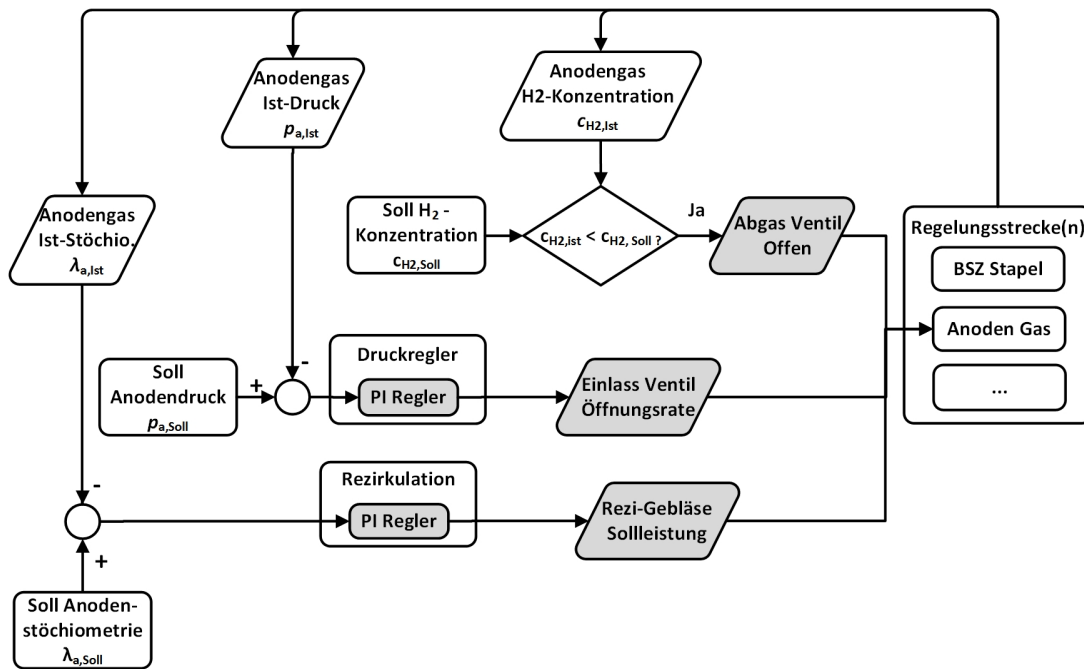


Abbildung 5.9: Regelungsschema der Anodengas-Versorgung

5.2.3. Energiemanagement zwischen Brennstoffzellenstapel und Batterie

Das Energiemanagement der Antriebs- und Rekuperationsenergie lehnt sich an die Dissertation von [Dehn 2012] an: der Brennstoffzellenstapel wird erst ab einer bestimmten Leistungsanforderung aktiv eingesetzt, ansonsten wird er auf eine Idle-Last eingestellt. Diese Maßnahme dient dazu, den sehr niedrigen Lastbereich zwischen 0% und 5% möglichst zu vermeiden, da in diesem Niedriglastbereich eine höhere Wasserstoff-Stöchiometrie erforderlich ist, um mögliche Instabilitäten zu umgehen. Das Brennstoffzellenaggregat hat in diesem Bereich einen schlechten Wasserstoffumsetzungsgrad. Im Sinne der Reichweite sollte er vermieden werden.

Das Regelungsschema zwischen Brennstoffzellenstapel und Batterie ist in Abb. 5.10 dargestellt. Es lässt sich folgendermaßen formulieren: Erreicht das Batteriemodul während der Fahrt eine Untergrenze, so muss der Brennstoffzellenstapel zwingenderweise das Batteriemodul wieder bis zu einer SOC-Obergrenze aufladen. Diese Leistungsanforderungsgrenze wird daher auch als wichtige Energiemanagement-Maßnahme betrachtet. In der Gesamtfahrzeugsimulation wird sie als BSZ-Zuschaltgrenze bezeichnet. Dieses Kriterium der Zuschaltgrenze des Brennstoffzellenstapels wird allerdings erst aktiv, sobald die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels 55 °C erreicht hat und somit die Warmlaufphase beendet ist. Vorher wird sich der Brennstoffzellenstapel mit einer festen Nennleistung von 10% selbst aufheizen müssen. Die folgende Tabelle zeigt die untersuchten Zeitpunkte der HWT-Bypass-Öffnung und der BSZ-Zuschaltgrenzen. Im Sinne eines schnellen Überblicks für die spätere Auswertung werden diese Maßnahmenkombinationen mit den Nummerierungen A-1 bis A-7 bezeichnet (siehe Tabelle 5.1). Die Maßnahmen mit der Wärmepumpe, mit und ohne HT-Verdampfer, werden durch die Nummerierungen B-2-F und B-2-Ch gekennzeichnet.

Der Traktionsnetzverteiler und die zugehörige Leistungselektronik, welche das beschriebene Energiemanagement-Schema umsetzen, werden in dieser Arbeit nicht mit dem Kühlkreislauf

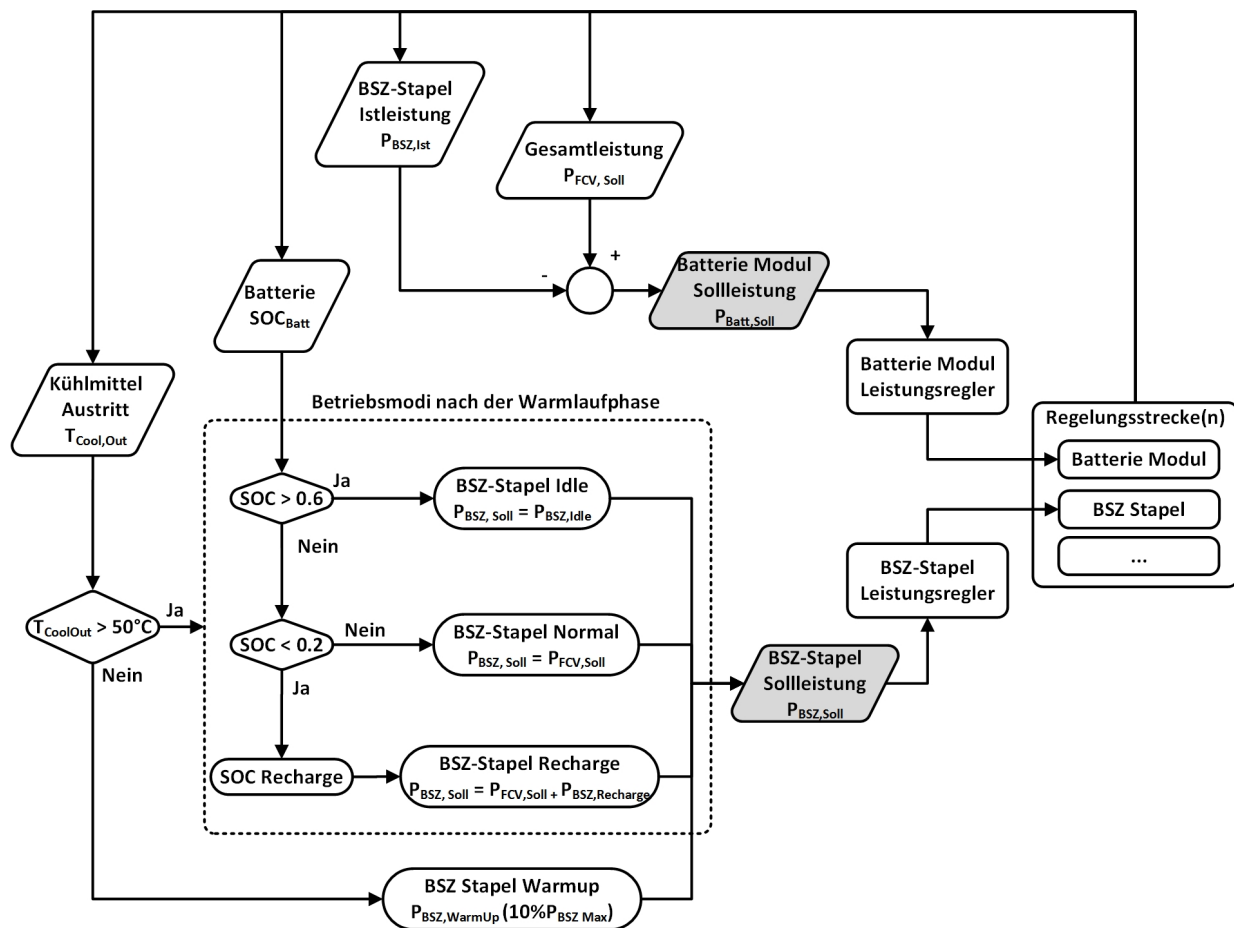


Abbildung 5.10: Regelungsschema des Gesamtfahrzeug-Energiemanagements

Tabelle 5.1: Untersuchte Maßnahmen in der Gesamtfahrzeugsimulation

Maßnahmen-kombination	$T_{HWT,aktiv}$	Brennstoffzellenstapel Zuschaltgrenze nach Warmup	Peripherie	$T_{HTVerdampfer,aktiv}$
A-1	40 °C	7% BSZ Nennleistung	System HV-PTC	k.A.
A-2	50 °C	7% BSZ Nennleistung	System HV-PTC	k.A.
A-3	60 °C	7% BSZ Nennleistung	System HV-PTC	k.A.
A-4	50 °C	10% BSZ Nennleistung	System HV-PTC	k.A.
A-5	50 °C	13% BSZ Nennleistung	System HV-PTC	k.A.
A-6	60 °C	10% BSZ Nennleistung	System HV-PTC	k.A.
A-7	60 °C	13% BSZ Nennleistung	System HV-PTC	k.A.
B-2-F	50 °C	7% BSZ Nennleistung	System FEHX	k.A.
B-2-Ch	50 °C	7% BSZ Nennleistung	System HT-Verdampfer	60 °C

verbunden. In der Leistungselektronik entstehen elektrische Transportverluste sowie Verzögerungen in der Energieübertragung durch die Dioden-Schaltkreise während den Zu- bzw. Umschaltvorgängen der Stromflüssen. Die Abweichung zwischen zu- und abgeführter elektrischer Energie ist der elektrische Verlust, der komplett als Abwärme an die Umgebung verloren geht. Die Verzögerung in der Leistungselektronik wird mit PT-1-Verzögerungsgliedern und Hysteresen dargestellt:

- Die Zeitkonstanten in der Verzögerung zwischen berechneter Soll-Stellgröße und die

Ist-Stellgröße der Leistungsabrufe an dem Brennstoffzellenstapel und dem Batteriemodul werden mit 0.1s angenommen.

- In der Umschaltung zwischen Laden und Entladen des Batteriemoduls herrscht eine Leistungshysterese von $\pm 10\text{W}$: wenn sich das Batteriemodul gerade im Entladevorgang befindet und im Antriebsstang plötzlich überschüssige elektrische Leistung rekuperiert wird, die aber weniger als 5W beträgt, so wird noch nicht auf den Ladevorgang umgeschaltet; erst wenn die überschüssige elektrische Leistung über 10 W beträgt, erfolgt die Umschaltung.

5.3. Antriebsstrang

Der Antriebsstrang wird als eine Blackbox mit einer thermischen Masse und einem fixierten mechanischen Wirkungsgrad von 88.32% betrachtet. Da die elektrischen und thermodynamischen Eigenschaften der Antriebskomponenten nicht Fokus dieser Studie sind, reicht diese Abschätzung als ideale Arbeitsbedingung völlig aus. Die benötigte Fahrleistung einschließlich der rekuperierten Bremsenergie wird mit einem Längsdynamik-Modell nach [Mustafa et al. 2014] berechnet. Die Eckdaten sind in Tabelle 5.2 gegeben. Die Fahrgeschwindigkeit und die Antriebsleistung sind in Abb. 5.11 dargestellt. Im Stadtfahrtbereich ist eine Antriebsleistung von nicht mehr als 5 kW erforderlich, während für die Autobahnfahrt mit einer Fahrgeschwindigkeit von 150 km h^{-1} mehr als 50 kW gebraucht werden.

Tabelle 5.2: Eckdaten des Antriebstrangs

Gewicht	1850 kg
Brennstoffzellenstapelleistung	90 kW
Batteriekapazität	1.5 kW h
Kontinuierliche Leistung Traktionsmotor	85 kW
Drehmoment Traktionsmotor	270 N m

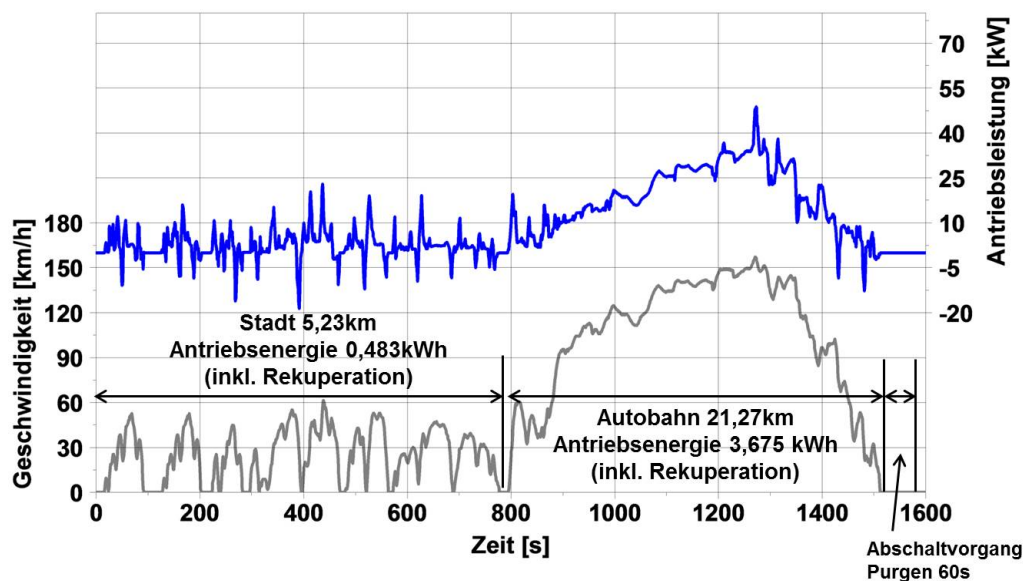


Abbildung 5.11: Antriebsleistung des Gesamtfahrzeugmodells nach [Mustafa et al. 2014]

6. Analyse des Kaltstartverbrauchs

In diesem Kapitel wird die Kaltstartsimulation vor allem im Hinblick auf den zeitlichen Verlauf der errechneten Leistungen und der aufkumulierten Energieverbräuche analysiert. Es werden Statistiken erstellt, anhand derer die Effektivität der einzelnen Maßnahmen abgelesen werden kann. Nach einer allgemeinen Energieverbrauchsstatistik wird eine vertiefte Exergiestromdarstellung angefertigt, die die thermischen Verluste und Wirkungsgrade einzelner Komponenten genau erkennen lässt. Basierend auf diesen Darstellungen kann abschließend in Kapitel 7 ein Ausblick auf das Energiemanagement vorgenommen werden.

6.1. Leistung und Verbrauchsprofil im Zyklus

6.1.1. Peripheriesystem HV-PTC

a) Verlauf der Gesamtleistung

Abb. 6.1 zeigt den Leistungsverlauf eines Gesamtfahrzeugs mit einer HV-PTC Ausstattung bei -20°C Umgebungs- und Anfangstemperatur. Die Leistungsabgabe des Brennstoffzellenstapels ist in Grün dargestellt, die gesamte verbrauchte Leistung in Magenta und die rein mechanisch angeforderte Antriebsenergie in Grau. Die entsprechende durchschnittliche Bipolarplattentemperatur des Brennstoffzellenstapels ist in Abb. 6.2 zu finden. Unter den Temperaturverläufen sieht man eine temporäre Überschwingung der Fahrgastraumtemperatur. Diese resultiert aus der einfachen PI-Regelung, bei der die Steuerungsparameter im PI-Regler einen festen Wert besitzen und die Reaktion auf die HWT-Bypass-Steuerung in der Simulation relativ sanft ausgelegt ist.

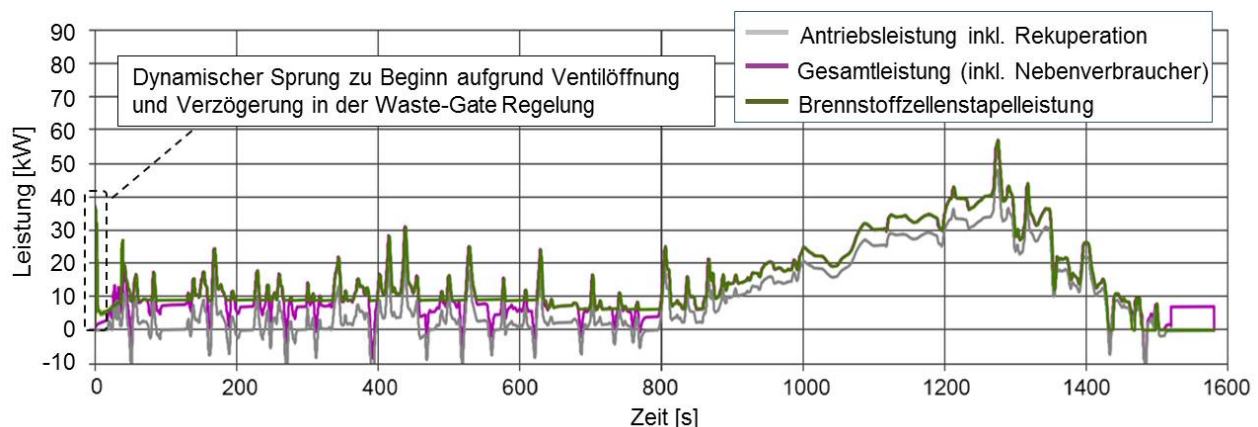


Abbildung 6.1: Benötigte Gesamtleistung und vom Brennstoffzellenstapel zur Verfügung gestellte elektrische Leistung

In der Abbildung ist zu erkennen, dass der Brennstoffzellenstapel im Zeitraum 0s bis 800s eine höhere elektrische Leistung abgibt als benötigt wird. In diesem Zeitraum ist die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels noch nicht auf 60°C angestiegen, sodass er, entsprechend dem Regelungsschema von Kapitel 5.2.1, nach dem erfolgreichen Froststart noch mit 10% Nennleistung weiter aufheizen muss (bei 90 kW Nennleistung ist die Warmlauf-Leistung gerade 9 kW). Die Warmlauf-Leistung ist größer als die geforderte Antriebsleistung sowie

Nebenverbrauchsleistung. Erst kurz nach Beginn der Autobahnfahrt, ungefähr zum Zeitpunkt 950 s, erreicht die Brennstoffzelle eine Temperatur über 70 °C.

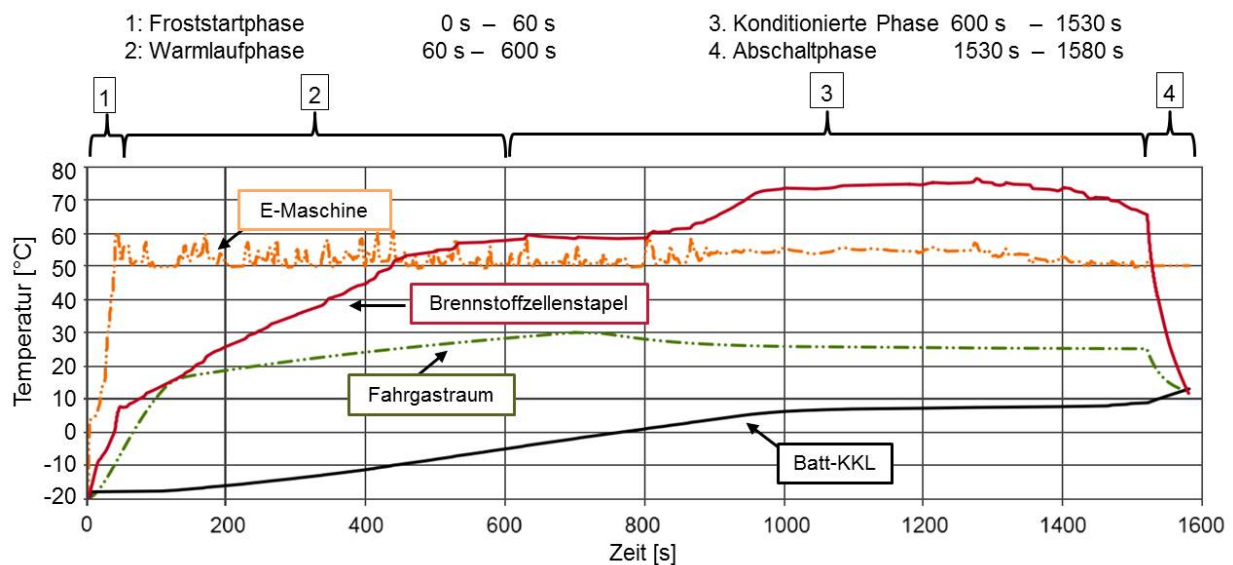


Abbildung 6.2: Temperaturverlauf von wichtigen Komponenten im Kaltstartbetrieb:
 Orange - E-Maschine Kühlmittelaustritt; Grün - Fahrgastraumtemperatur;
 Rot - Brennstoffzellenstapel Bipolarplattentemperatur; Schwarz -
 Batteriemodul Kühlmittelaustritt

b) Kompensation der Antriebsleistung und Verlauf des Batterieladezustands

In der Froststartphase wird überschüssige elektrische Energie zwischen Brennstoffzellenstapelleistung und Antriebsleistung in die Traktionsbatterie eingespeist. Hier wird angenommen, dass die Traktionsbatterie elektrochemisch in der Lage ist, elektrisch geladen zu werden (Andernfalls wird überschüssige elektrische Energie direkt zur Aufheizung bzw. Enteisung von Ventilen und Abscheidern genutzt, um dort die Vereisungsproblematik zu behandeln.) Die Einspeisung überschüssiger Energie geschieht in den ersten 60s im Fahrzyklus. Ab 60s jedoch übersteigt die geforderte Antriebsleistung wieder die Brennstoffzellenstapelleistung, weil gerade in Beschleunigungsvorgängen die Brennstoffzellenstapelleistung die Lastanforderung nicht sofort erfüllen kann, so dass das Batteriemodul die Lastanforderung kompensieren muss. Diese stark schwankende Dynamik des Lastprofils und der Kompensation aus dem Batteriemodul ist in der folgenden Abb. 6.3 zu sehen: zwischen 60s - 800s herrscht ein ständiger Wechsel zwischen Entlade- und Ladebetrieb des Batteriemoduls, weil das Fahrzeug im Stadtfahrtbetrieb öfters Start-Stopp sowie rasche Beschleunigungs- und Rekuperationsvorgänge durchführen muss. Der Verlauf des Batterieladezustands ist in Abb. 6.4 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Batterie während der Froststartphase 0-30s zunächst eine sehr starke SOC-Steigung durchläuft. Anschließend durchläuft sie bis zum Zeitpunkt 800s eine vorübergehende SOC-Senkung. Auf den ersten Blick erscheint dies der vorherig erwähnten Beschleunigungen und Rekuperationen zu widersprechen. Bezieht man allerdings den inneren ohmschen Widerstand der Batterie und des Ladegerätes in das Bild ein, so wird klar, dass auch im Ladebetrieb ein nicht zu vernachlässigender Energieverlust auftritt. Um den SOC-Spiegel des Batteriemoduls wieder ansteigen zu lassen, muss die Ladeleistung deutlich höher sein als die Entladeleistung. Dies lässt sich in der Autobahnphase 1300s - 1500s erkennen, in der die Fahrzeuggeschwindigkeit kontinuierlich absinkt, während die Brennstoffzellenstapelleistung aufgrund der thermischen und elektrochemischen Trägheit des

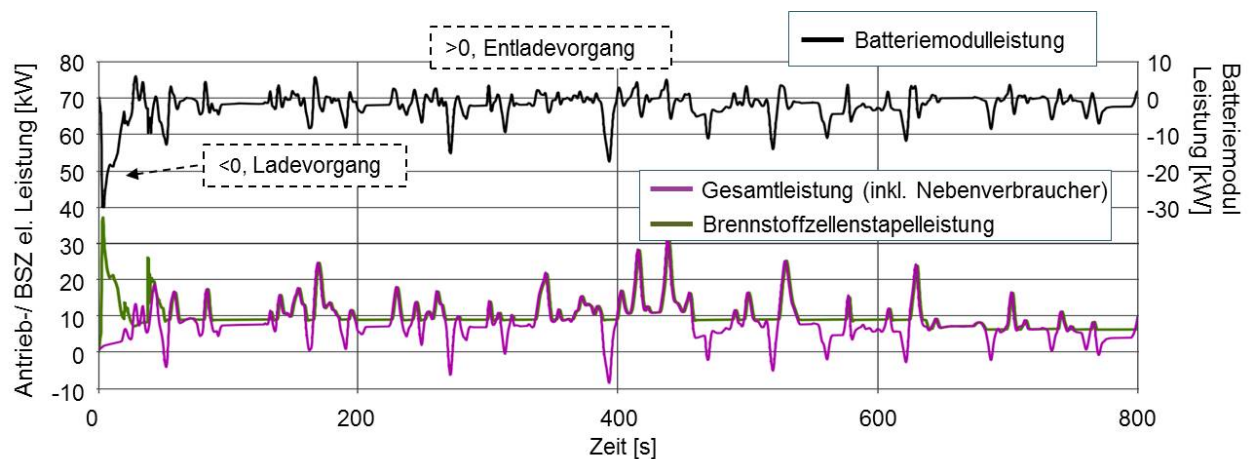


Abbildung 6.3: Verlauf der Lade- und Entladeleistung des Batteriemoduls

Brennstoffzellenstapels noch deutlich über die Antriebsleistung liegt. Unter solchen Bedingungen ist die Wiederaufladung des Batteriemoduls besonders günstig.

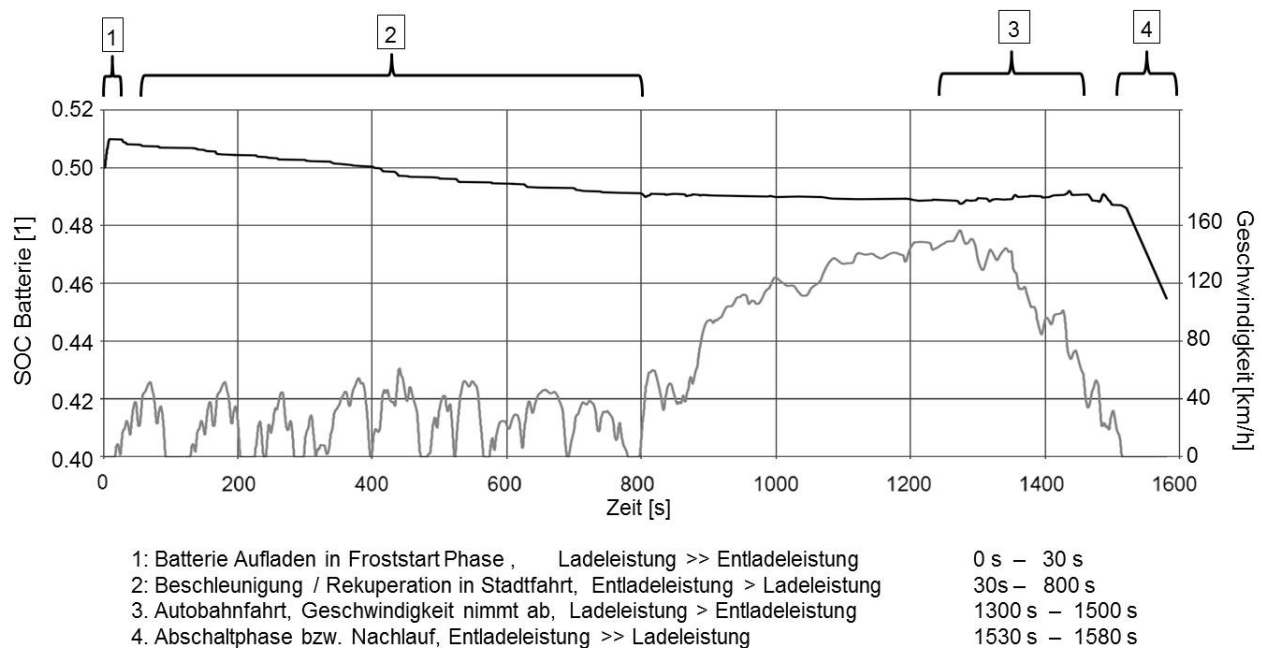


Abbildung 6.4: Verlauf des Batterieladezustands (SOC) im Kaltstartbetrieb

c) Aufkummulierte Energiemengen und Umsetzungsrate

Die zeitlichen Verläufe der elektrischen und mechanischen Leistungen zeigen starke Schwankungen (weil der Betriebszustand nicht stationär sondern sehr dynamisch ist), was die statistische Bewertung der Energieeffizienz für einen gegebenen Zeitraum erschwert. Um während einer Gesamtbetrachtung die Energieeffizienz des Antriebsstrangs deutlich erkennen zu können, wird auf die aufkummulierten Energiemengen geschaut, um die temporären Wechselwirkungen zwischen dem Brennstoffzellenstapel und dem Batteriemodul herauszufiltern. Im Unterschied zum klassischen Wirkungsgradbegriff, der sich auf das Verhältnis zwischen zugeführter und gewonnener Leistung bezieht und daher einen konkreten Zeitpunkt betrachtet, werden die

Verhältnisse zwischen eingesetzter Primärenergie (H_2 und Batterieenergie) und gewonnener elektrischer bzw. mechanischer Energie als Umsetzungsrate $\eta = \frac{E_{out}}{E_{in}}$ definiert und bewertet. Die aufkumulierten Energiemengen in Abb. 6.5 vermitteln somit einen besseren Überblick über den zeitlichen Ablauf der Energieströme im Gesamtfahrzeug.

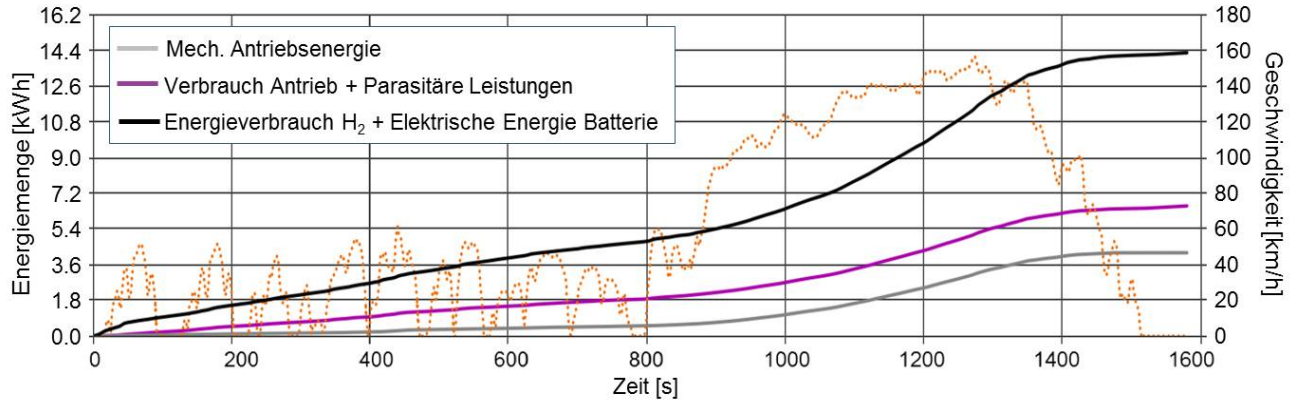


Abbildung 6.5: Verlauf des gesamten Energiebedarfs

Die zugeführte Wasserstoffenergie wird durch den verbrauchten H_2 -Wert sowie den Brennwert der Brennstoffzelle bei einem gegebenen Druck von 11 bar vor dem Druckregler bestimmt. Die aufkumulierte chemische Energie lässt sich daher folgendermaßen berechnen:

$$E_{H_2} = \int_0^{1580} (\dot{m}_{H_2, Tank} \cdot Hu_{H_2}) dt \quad (6.1)$$

wobei der Hu_{H_2} auf $41.33 \text{ kWh kg}^{-1}$ bestimmt wird. Nach Abschluss des Froststarts bis zum Ende der Stadtfahrt wird nur ein sehr geringer Teil von Antriebs- und Nebenverbraucherleistung benötigt, die Warmlaufphase jedoch verlangt eine weitaus höhere Energiezufuhr. Der kumulierte Verbrauch im Zeitraum von 0s bis 800s liegt bei 4.668 kWh, wobei weniger als 0.483 kWh für den mechanischen Antrieb am Rad verwendet werden. Die Tank-To-Wheel-Effizienz, bzw. der mechanische Umsetzungsgrad von Wasserstoff und Batterieenergie auf die Räder ($\eta_{Tank-To-Wheel(1)} = \frac{E_{Powertrain}}{E_{H_2} + E_{Battery}}$) im Stadtfahrtbereich beträgt daher nur 10.32%. Würde man die Nebenverbraucher noch hinzurechnen, erhielte man einen Umsetzungsgrad von 30.10% ($\eta_{Tank-To-Wheel(2)} = \frac{E_{Powertrain} + E_{Auxiliary}}{E_{H_2} + E_{Battery}}$). Von der eingesetzten Energie werden in der Froststartphase von 0s bis 60s allerdings nur 0.678 kWh benötigt. Die restliche Energie wird für die Aufheizung der thermischen Massen und des Fahrgastraums eingesetzt. Diese Verhältnisse machen deutlich, dass eine erfolgreiche Froststartphase nur einen sehr geringen Einfluss auf den Energieverbrauch hat, der bis zur gewünschten Betriebstemperatur entsteht.

Mit Beginn der Autobahnphase verbessert sich die Umsetzungsrate. Die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels, so wie die von anderen Komponenten, hat die erwünschte Solltemperatur von 70°C erreicht. Ein weiterer Punkt ist das Erreichen der Sollfahrgastraumtemperatur und damit einhergehend die Abschaltung des Nebenverbrauchers HV-PTC. Im Zeitraum von 750s bis 950s ist ein rasanter Anstieg der Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels zu erkennen. Ursache dafür ist der plötzliche kurzzeitige Anstieg der erforderlichen Antriebsleistung zu Beginn der Autobahnfahrt. Insbesondere im Antriebsleistungsprofil ist um den Zeitpunkt 800s eine Spitze zu erkennen. Durch weniger Abwärmeabnahme und mehr Umsetzung in elektrische bzw. mechanische Energie ist nun der mechanische Wirkungsgrad des Aggregats deutlich gestiegen.

Bis zum Ende des Fahrzyklus erreicht der kumulierte Tank-To-Wheel-Umsetzungsgrad $\eta_{\text{Tank-To-Wheel}(1)}$ 29.34%. Berücksichtigt man zusätzliche Nebenverbraucher und parasitäre Leistungen, liegt $\eta_{\text{Tank-To-Wheel}(2)}$ bei 39.04%. Der gesamte Energieverbrauch von Wasserstoff- und Batterieenergie liegt nach 1580s bei 14.159 kWh, wobei am Ende des Fahrzyklus 0.110 kWh für die Ausspülung von Feuchtigkeit aus dem Kathodengasstrang durch den Luftverdichter verbraucht werden.

d) Heizleistung im Fahrgastraum

Der Leistungsverlauf des Nebenverbrauchers HV-PTC ist in Abb. 6.6 dargestellt. Bedingt durch die sehr niedrige Kühlmitteltemperatur zu Kaltstartbeginn muss mehr als 6.5 kW elektrische Heizleistung für den HV-PTC zur Verfügung gestellt werden, damit eine zügige Aufheizung des Fahrgastraums möglich ist. Nach 450s ist die Kühlmitteltemperatur über 50 °C gestiegen und der HWT-Bypass wird zugeschaltet. Von diesem Zeitpunkt an wird durch den HWT-Wärmeübertrager Wärme in den Luftpfad eingebracht. Entsprechend der kontinuierlich steigenden Fahrgastraumtemperatur sinkt die Leistung des HV-PTC. Ab dem Zeitpunkt 1000s reicht die alleinige Abwärme im HT-KKL für die Heizleistung aus, der HV-PTC wird nicht mehr eingesetzt.

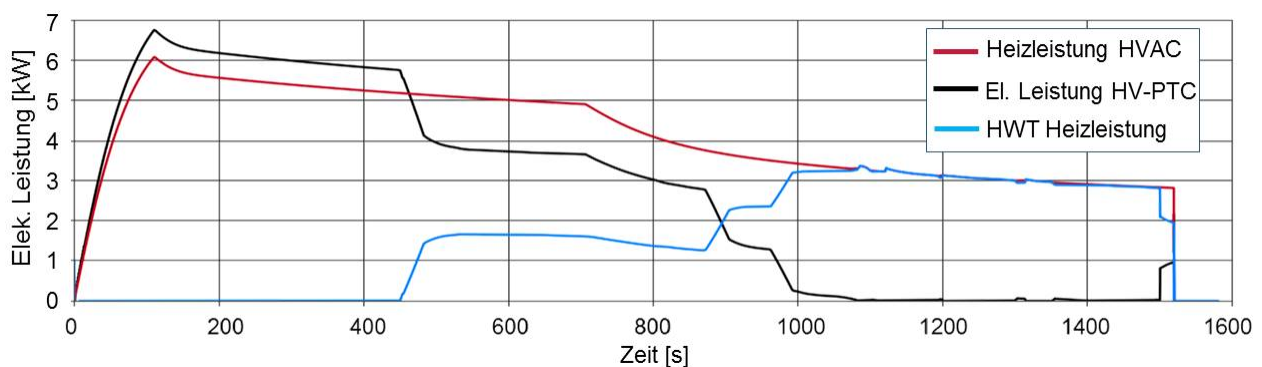


Abbildung 6.6: Verlauf des Heizleistungsbedarfs im Fahrgastraum

e) Relative Feuchtigkeit und Zweiphasenströmung

Während der Kaltstartphase bis 800s liegt die Betriebstemperatur unterhalb 70 °C und die Leistung des Brennstoffzellenstapels ist sehr gering. Unter solcher Betriebsbedingung kann im Brennstoffzellenstapel zweiphasiges Verhalten auftreten. Der berechnete Sättigungsgrad (siehe Definition in Kapitel 2.2.2) bzw. die Eisverblockung in der Gasdiffusionsschicht und Katalyseschicht ist in Abb. 6.7 aufgezeichnet. Im zeitlichen Verlauf ist zu erkennen, dass in der Froststartphase von 0s bis ca. 50s die Sättigung in der Kathoden-Katalyseschicht besonders rasant gestiegen ist. In Abb. 6.8 ist für den Zeitraum 0s bis 45s ein Zoom integriert, wodurch deutlich wird, dass die durchschnittliche Eisfraktion in den Katalyseschichten maximal 81% erreicht. An manchen Stellen lässt sich daher eine fast komplette Verblockung abschätzen. Gerade in dieser Phase ist eine sehr große Diskrepanz im Wassergehalt der Membran zwischen der Anoden- und der Kathodenseite zu erwarten, wie die blaue und die magentafarbene Linie in Abb. 6.8 zeigen. Zum Zeitpunkt 40s ist eine sprunghafte Erhöhung des Wassergehalts in der Kathodenkatalyseschicht zu sehen. Diese ist durch das Auftauen der Katalyseschicht zustande gekommen, denn das in den Poren gelagerte Wasser wird in seiner flüssigen Form sofort in Richtung GDL abtransportiert. Der Anstieg der Sättigungskurve in der GDL (grün)

ist daher ab dem Zeitpunkt 40s etwas steiler als in der Phase zuvor (von 0s bis 40s). Gerade zwischen 40s und 45s befindet sich die Umschaltphase von der spannungsgeführten auf die stromgeführte Leistungsregelung. In dieser Phase kehrt die durchschnittliche Spannung einer Einzelbrennstoffzelle auf ca. 0.9 V zurück, wie es in Kapitel 4.2.3 bereits mithilfe der Rapid-Warmup-Operation-Methode gezeigt wurde. Die Gasversorgungsregelung schaltet zurück auf den normalen Betriebsmodus und die Stöchiometrie der beiden Gasstränge wird auf 1.5 bzw 1.8 geregelt.

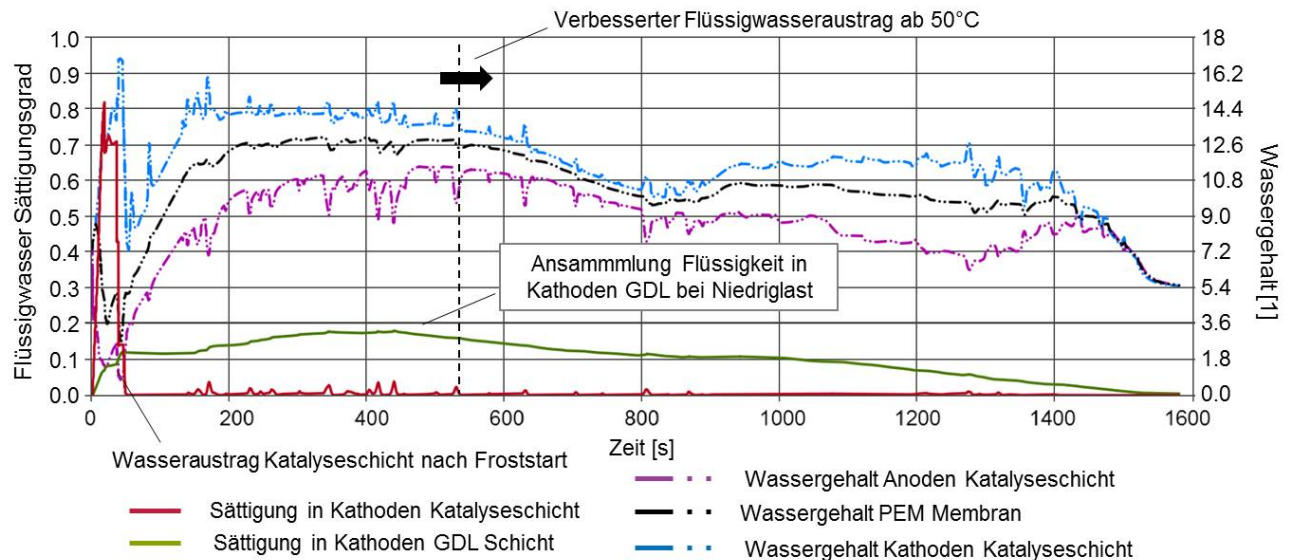


Abbildung 6.7: Wassergehalt in der Membran und Flüssigwasser-Sättigungsgrad in den Poren

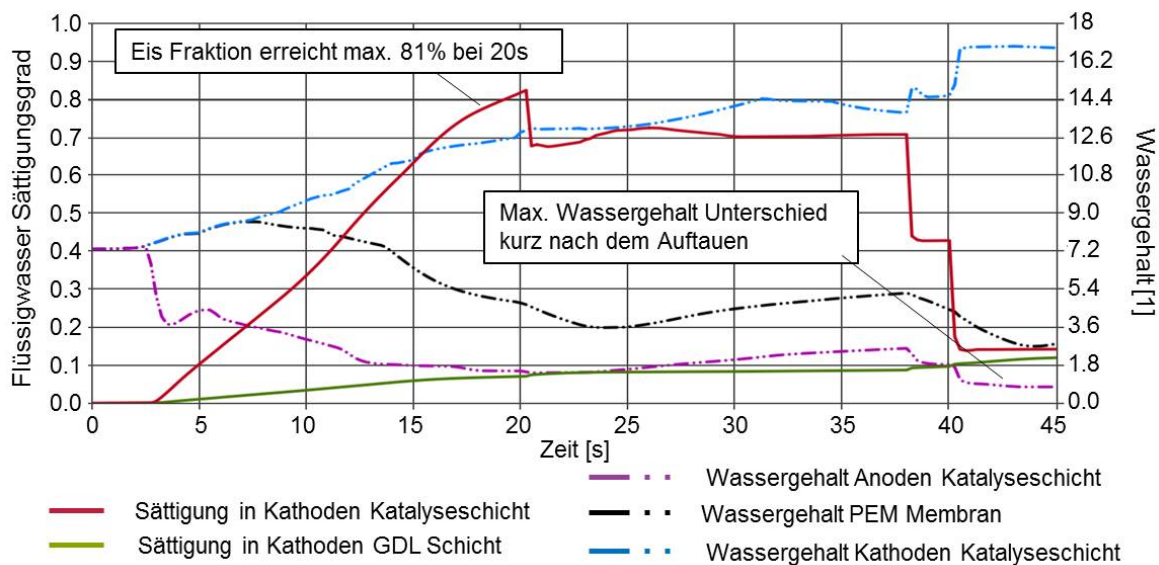


Abbildung 6.8: Wassergehalt in der Membran und Flüssigwasser-Sättigungsgrad in den Poren. Zoom 0s - 45s

f) Wassergehalt und Vereisung

Nach Abschluss der Froststartphase bis zum ungefähren Betriebszeitpunkt 450s, an dem die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels noch unter 50 °C liegt, sind sowohl der Wassergehalt der Membran als auch die Ansammlung von flüssigem Wasser in der GDL langsam und beständig gestiegen. Aufgrund der Niedriglast im Stadtfahrtbereich geschieht die Ausspülung des entstandenen Produktwassers in der Katalyseschicht nur sehr langsam. Daher ist auch ein relativ hoher Feuchtigkeitsgehalt im Kathodengaskanal festzustellen, so wie in Abb. 6.9 der Zeitraum 200s - 600s gezeigt. Bis zum Zeitpunkt 450s steigt die kathodische relative

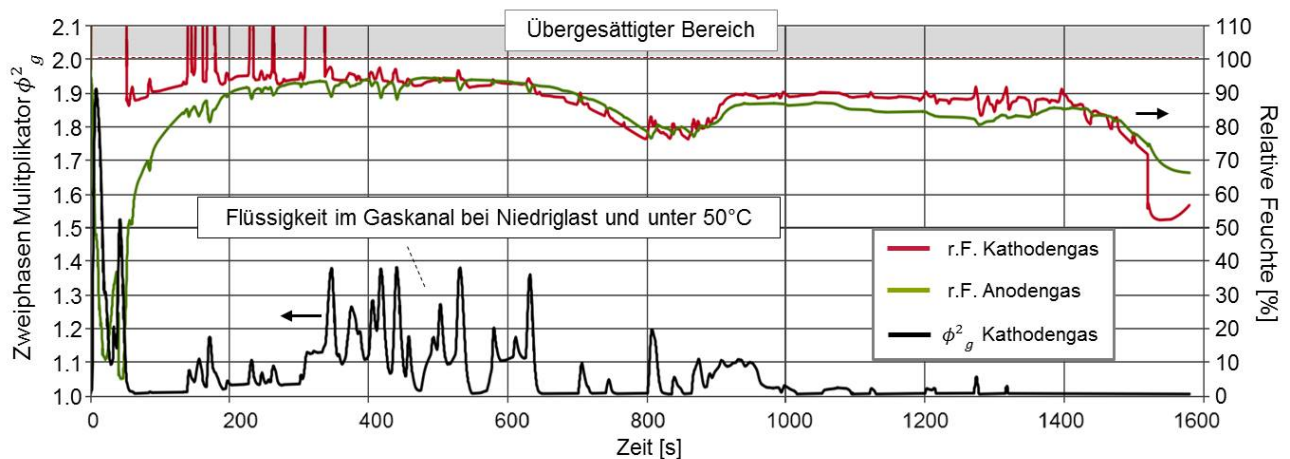


Abbildung 6.9: Verlauf der relativen Feuchtigkeit und des Zweiphasendruck-Multiplikator

Feuchtigkeit in vielen Abschnitten auf über 100%, so dass im Gaskanal auch Kondensation zu erwarten ist. Der Zweiphasen-Multiplikator erreicht einen Wert von bis zu 1.4, was auf eine verstärkte Druckschwankung in der Gasströmung sowie auf eine Schwankung in der Zellspannung des Brennstoffzellenstapels hindeuten könnte (siehe dazu die Analyse in der Validierung in Kapitel 4.1.2 sowie Beobachtungen von [Nowak 2014] und [Song et al. 2014]). Nachdem die Betriebstemperatur zum Zeitpunkt 450s über +50 °C gestiegen ist, beginnt der Sättigungsgrad in der GDL-Schicht zu fallen. Auch der Wassergehalt in der Membran sinkt unter 12, und die relative Feuchte in beiden Gaskanälen fällt unter 90%. Mittlerweile hat die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels ca. +60 °C erreicht. Aus diesen Vorgängen ist zu erkennen, dass die Betriebstemperatur mindestens über 50 °C steigen sollte, um das kondensierte Wasser schneller aus den porösen Schichten abtransportieren und im Gaskanal ausspülen zu können. Die Zeitspanne, bis der Brennstoffzellenstapel und der HT-Kühlkreislauf diese Mindesttemperatur erreichen, hängt vor allem von zwei Faktoren ab: vom Schließzeitpunkt des HWT-Bypasses und vom Zuschaltzeitpunkt des Brennstoffzellenstapels, nachdem eine Temperatur von +50 °C erreicht wurde. Bedingt durch die Nutzung der Abwärme des Brennstoffzellenstapels fällt zum Zeitpunkt 800s der Wassergehalt im Ionomer der Kathoden-Katalyseschicht von 14.4 auf 10.8.

Mit Beginn der Autobahnfahrt fallen sowohl der Sättigungsgrad in der GDL-Schicht als auch die Zweiphasendruck-Multiplikatorwerte weiter ab. Ab dem Zeitpunkt 1000 s ist kaum noch zweiphasige Gasströmung vorhanden, und die relative Gasfeuchtigkeit im Anoden- und Kathodengaskanal bleibt unter 90%, was eine gute Befeuchtung des Brennstoffzellenstapels bedeutet. Mit der langsam ansteigenden Betriebstemperatur auf über 70 °C sinkt der Sättigungsgrad in der Kathoden-Gasdiffusionsschicht s_{CGDL} kurz vor Ende der Autobahnfahrt von 0.1 auf fast 0. Der Wassergehalt in der Membran bleibt jedoch bei einem Wert von über 7.2. Im Wesentlichen kann man die Befeuchtung und die Temperierung des Brennstoffzellenstapels

während der Autobahnfahrt als gutes Ergebnis bewerten. Basierend auf der oben vorgenommenen Analyse der Leistungs- und Temperaturverläufe vom Beginn des Froststarts bis zum Ende der Autobahnfahrt soll nun die Energieumsetzungseffizienz unter verschiedenen Maßnahmen bewertet werden.

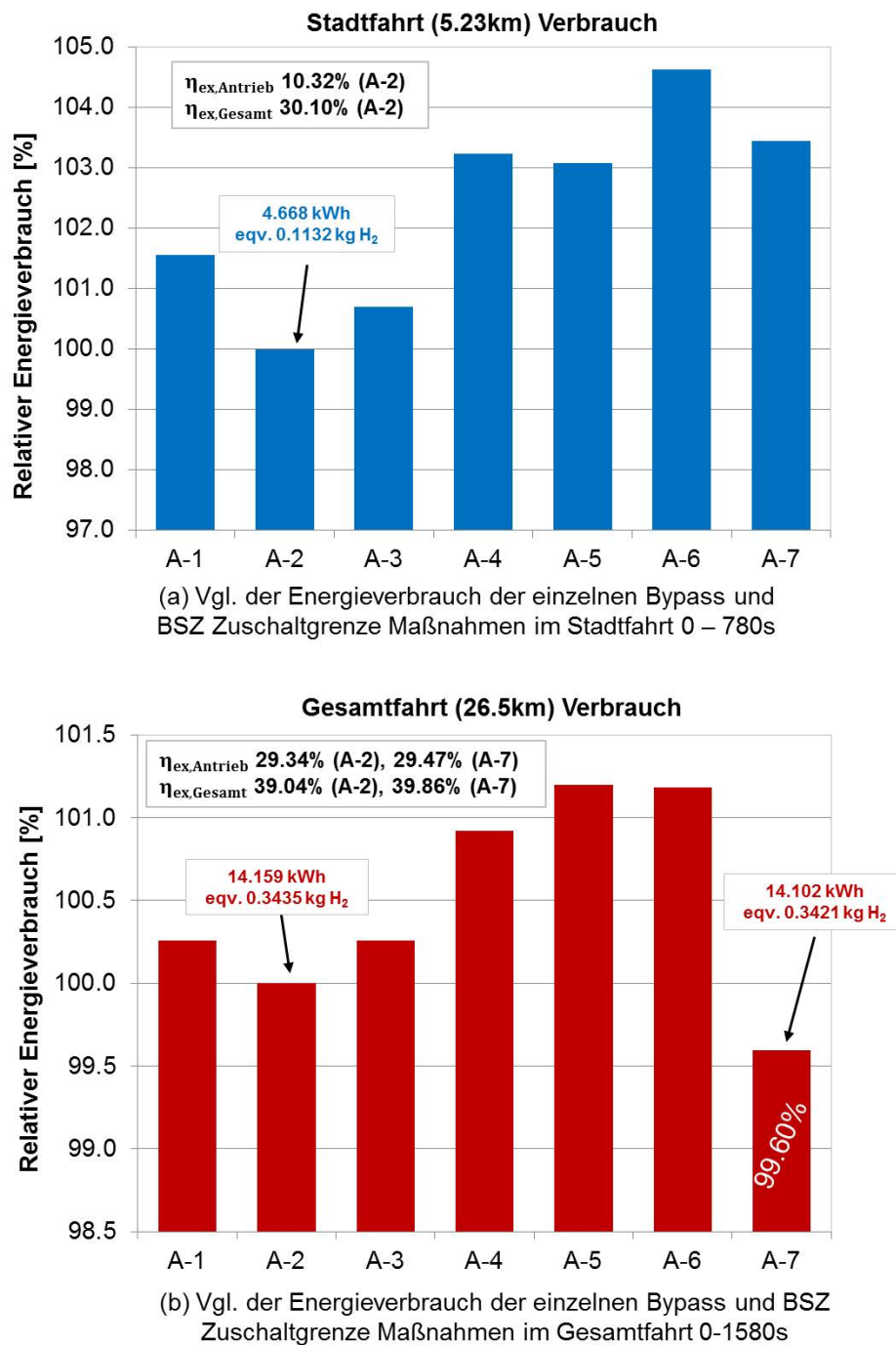
g) Statistische Bewertung der Maßnahmen HWT-Bypass und BSZ-Zuschaltgrenzen

Für die HWT-Bypass-Maßnahme werden die Betriebspunkte 40 °C, 50 °C und 60 °C gewählt; für die Zuschaltgrenze nach der Warmup-Phase werden die Betriebspunkte 7%, 10% und 13% Nennleistung gewählt. Die simulierten Energieverbräuche für insgesamt sieben Kombinationen der zwei Maßnahmen sind in Tabelle 6.10 aufgelistet, unterschieden jeweils in Stadtfahrt-Verbrauch und Gesamtfahrt-Verbrauch.

Aus der Tabellenstatistik in Abb. 6.10 ist zu erkennen, dass die Kombination A-2 (HWT-Bypass 50 °C und BSZ-Zuschaltgrenze 7%) die beste Maßnahmenkombination für das Referenz-Gesamtfahrzeugmodell im Stadtfahrtbereich darstellt. Alle anderen Maßnahmen erzielen einen höheren Energieverbrauch. Bei A-1 oder A-3 wird die Abwärmenutzung durch den HWT entweder zu früh (bei 40 °C) oder spät (bei 60 °C) eingeschaltet, sodass der optimale Zeitpunkt nach Erreichen der für eine gute Wasserabscheidung benötigte Temperatur von 50 °C verpasst wird. Die Kombinationen A-4 bis A-7 benötigen sogar bis zu 3% mehr Energieverbrauch als die Kombination A-2, weil durch den verzögerten Zuschaltzeitpunkt des Brennstoffzellenstapels das kleinere Vollhybrid-Batteriemodul für einen längeren Zeitraum den Nebenverbrauch abdecken müsste, während der Brennstoffzellenstapel erst später beim Nachladen des Batteriemoduls wirksam wird. Im Zuge dieser elektrischen Nachladung entstehen wiederum thermische Verluste. Aus diesem Ergebnis lässt sich ablesen, dass das Batteriemodul als Hilfsenergiespeicher eigentlich nicht für solche Betriebsfälle geeignet ist.

Betrachtet man den Verbrauch während der Gesamtfahrt (Abb. 6.10 b), so bleibt die Tendenz relativ ähnlich. Allerdings ist auffällig, dass die Kombination A-7 eine relative Verbrauchssenkung von 0.4% im Gegensatz zur Referenz A-2 erzielt, wobei andere Kombinationen keine Wirkung in der Verbrauchsreduzierung zeigen. Der Prozentsatz der Verbesserung im Vergleich mit der Stadtfahrt ist klein, aber multipliziert mit dem Nettoverbrauch der Autobahnfahrt lässt sich daraus eine große Verbrauchssenkung während der Autobahnfahrt errechnen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die späte Zuschaltgrenze von 13% Nennleistung und der HWT-Bypass bis 60 °C den Brennstoffzellenstapel und die Kühlkreisläufe für den Übergang zur Autobahnfahrt am besten konditionierten und somit eine große Effizienzsteigerung während der Autobahnfahrt erreichten. Mit diesem Vergleich zwischen Stadt- und Autobahnfahrt lässt sich verdeutlichen, dass die Maßnahmen unter verschiedenen Lastprofilen unterschiedliche Wirkungen in der Effizienzsteigerung zeigen: die Maßnahme A-7 ist besser für die Autobahnfahrt ausgelegt, während Maßnahme A-2 für die Stadtfahrt besser geeignet ist. Die Thermo- und Energiemanagementmaßnahmen sollten daher für unterschiedliche Lastprofile individuell angepasst bzw. optimiert werden, und das Steuergerät für die Betriebsstrategie sollte auf intelligente Weise die entsprechenden Maßnahmen für verschiedene Fahrleistungen auswählen.

Abbildung 6.10: Verbrauchstatistik von ausgewählten Betriebspunkten des HWT-Bypasses und der BSZ-Zuschaltgrenze (Maßnahmenkombination Definition siehe Tab. 5.1 auf Seite 89)



6.1.2. Peripheriesystem FEHX und Peripheriesystem HT-Verdampfer

Im folgenden Abschnitt wird die Maßnahme der Wärmepumpe bewertet, um festzustellen wieviel Einsparungspotenzial der Ersatz für den HV-PTC in einem gesamten Fahrzyklus besitzt. Die Einbindung einer Wärmepumpe ohne HT-Verdampfer hätte jedenfalls nur geringe negative Auswirkungen auf die Kühlkreislauftemperatur. Die Nutzung einer Wärmepumpe mit

HT-Verdampfer hingegen würde einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf den HT-KKL ausüben. Daher wird im Folgenden der Temperaturverlauf der Bipolarplatten für zwei unterschiedliche Szenarien miteinander verglichen: eine Variante beinhaltet den HT-Verdampfer (Peripheriesystem HT-Verdampfer), die andere arbeitet ohne ihn (Peripheriesystem-FEHX).

a) Einfluss der Wärmepumpe auf Nebenverbraucherleistung und Betriebstemperatur

Durch Einbindung der Wärmepumpe wird der Nebenverbrauch im HVAC zunächst deutlich reduziert (siehe Abb. 6.11). Die Leistung des CO₂-Verdichters liegt ab dem Zeitpunkt 100s unterhalb von 5.5 kW. Im Stadtfahrtbereich ist eine Leistungsreduzierung von fast 2.0 kW gegenüber dem Einsatz des HV-PTCs zu erkennen. Dieses positive Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass die Wärmepumpe Abwärme aus der Umgebung aufnehmen kann, die sie wiederum mithilfe des Cabin-HX-Wärmeübertragers, der im Kältekreislauf als Gaskühler fungiert, an den Fahrgastraum abgibt. Der COP der Wärmepumpe erreicht während der Stadtfahrt, zwischen 200s bis ca. 650s, einen Wert von knapp 1.4. Im Vergleich dazu liegt der Wirkungsgrad des HV-PTCs nur bei 90%. Somit lässt sich feststellen, dass sich die Wärmepumpe insbesondere für den Stadtfahrtbereich als ein gut geeigneter Ersatz für den HV-PTC erweist. Der Einfluss des HT-Verdampfers macht sich erst bemerkbar, wenn der HWT-Bypass zugeschaltet wird, so dass der HWT als zweiter Wärmeübertrager Wärme in den Fahrgastraum abgeben kann. Im Vergleich zum Referenzfall A-2 hat sich der Zeitpunkt der HWT-Zuschaltung etwas nach hinten verzögert und liegt bei ca. 500s anstatt bei 450s. Diese Verzögerung lässt sich durch den aufgrund der Einbindung des HT-Verdampfers niedrigeren Betriebstemperaturverlauf (siehe Abb. 6.12) erklären.

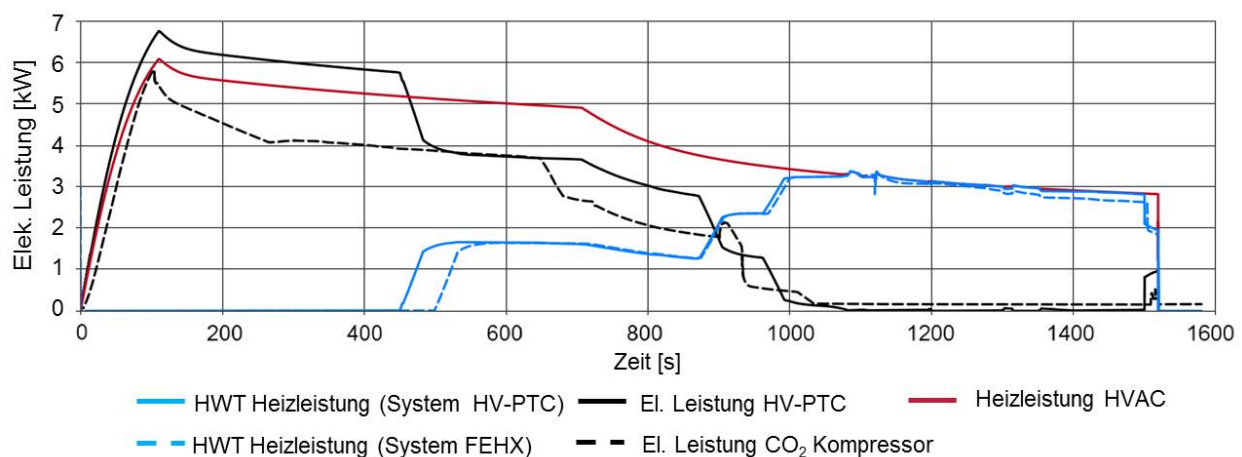


Abbildung 6.11: Heizleistung HVAC mit einer Wärmepumpe bzw. mit HV-PTC

Wenn ein HT-Verdampfer Teil des HT-Kühlkreislafs ist, wird bis zum Ende der Stadtfahrtphase mehr Abwärme benötigt, um den zusätzlichen Wärmeübertrager aufzuheizen. Zudem ist aufgrund der Abwärmenutzung durch den HT-Verdampfer die Kühlmitteltemperatur niedriger, als sie ohne einen HT-Verdampfer wäre. Gleichzeitig wird mehr Energie aus der Batterie gezogen, um den Kältekreislauf hochzufahren, wie der Einfluss auf den Batterieladezustand in Abb. 6.13 zeigt. Die Temperaturschwelle von 50 °C wird daher deutlich später, nämlich erst zum Zeitpunkt 600s erreicht. Die Abwärmenutzung durch den HT-Verdampfer verzögert außerdem den Anstieg der Betriebstemperatur. Daher wird eine Temperatur von 60 °C erst ab ca. 900s und 70 °C erst ab 1000s erreicht. Wie in Abschnitt 6.1.1 bereits analysiert, führt der verzögerte Anstieg der

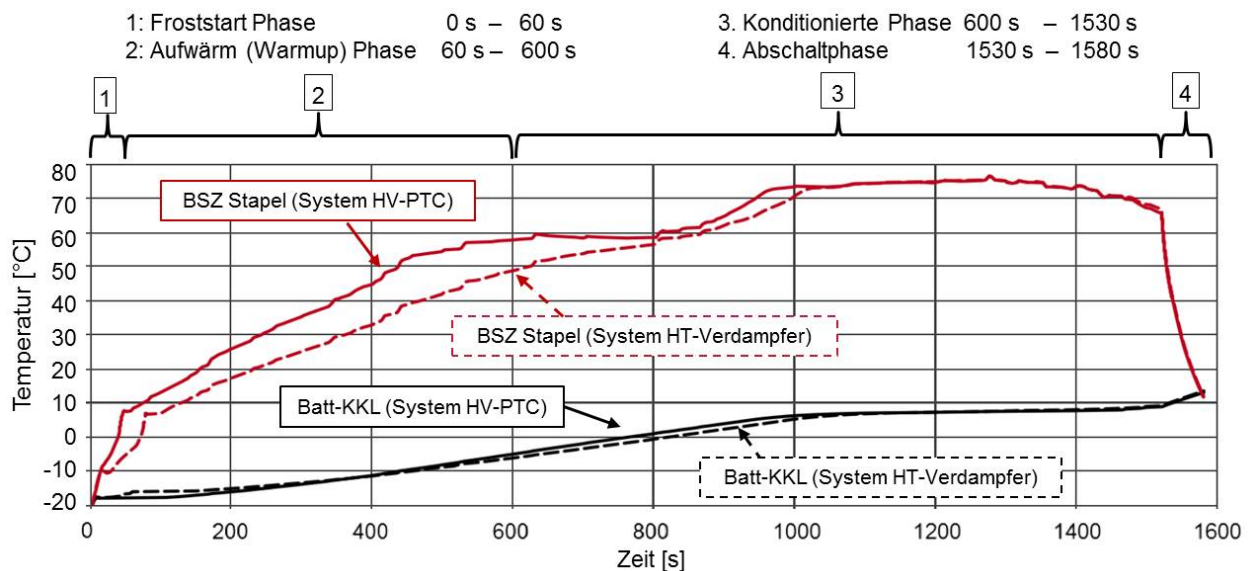


Abbildung 6.12: Einfluss der Maßnahme HT-Verdampfer auf den Temperaturverlauf des Brennstoffzellenstapels

Betriebstemperatur zu mehr Flüssigwasser-Sättigung in den Katalyseschieden, was wiederum einen verschlechterten elektrochemischen Wirkungsgrad des Brennstoffzellenstapels zur Folge hat. Daher ist es notwendig, sowohl den Mehrverbrauch aufgrund des verzögerten Aufheizens und der Brennstoffzellenstapel-Leistungsabnahme, als auch die Verbrauchssenkung durch den Einsatz der Wärmepumpe in die Gesamtbetrachtung einzubeziehen.

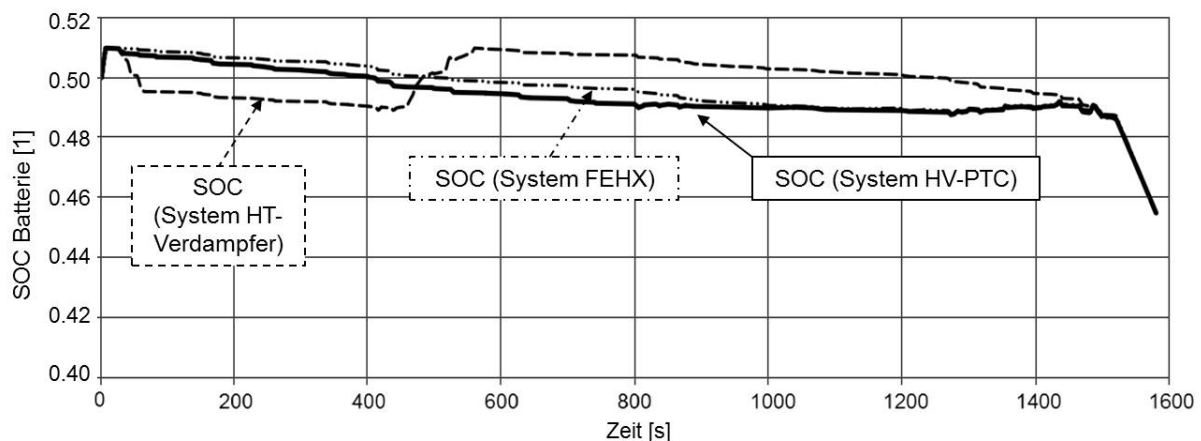
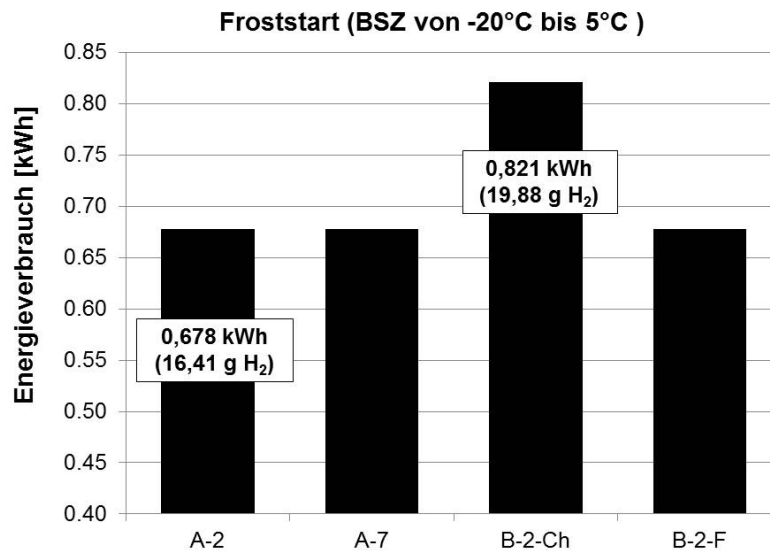


Abbildung 6.13: Einfluss der Maßnahme HT-Verdampfer auf den Verlauf des Batterieladezustands

b) Statistische Bewertung der Maßnahme Wärmepumpe

In der Tabelle 6.1 ist der Energieverbrauch speziell für die Froststartphase aufgelistet. Während die Maßnahmen A-2, A-7 und B-2-F denselben Energieverbrauch von 0.678 kWh aufweisen, werden in der Maßnahmenkombination B-2-Ch, die einen HT-Verdampfer beinhaltet, 0.821 kWh verbraucht. Dieser Mehrverbrauch entsteht dadurch, dass sowohl vom HT-Kühlkreislauf als auch vom CO₂-Verdichter mehr Energie benötigt wird, um den HT-Verdampfer im

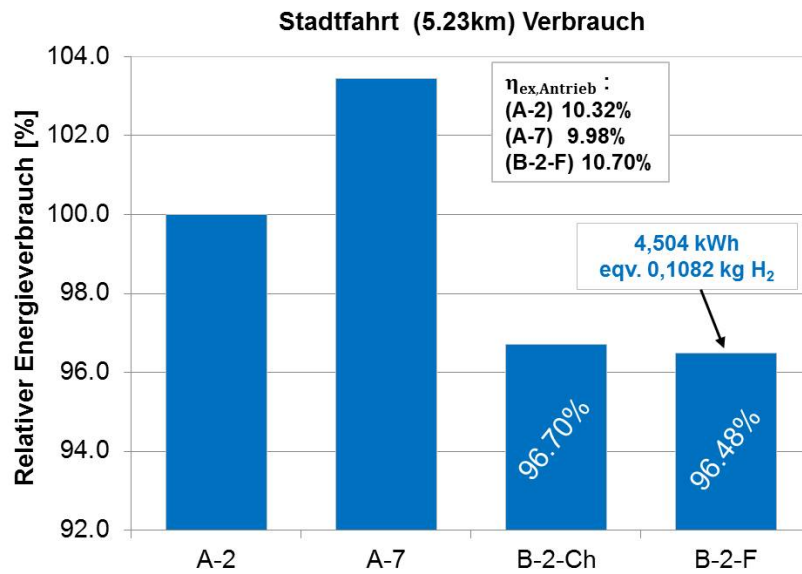
Tabelle 6.1: Verbrauchstatistik in der Froststartphase(0s - 60s) mit HV-PTC bzw. Wärmepumpe (Definition der Maßnahmen siehe Tab.5.1)



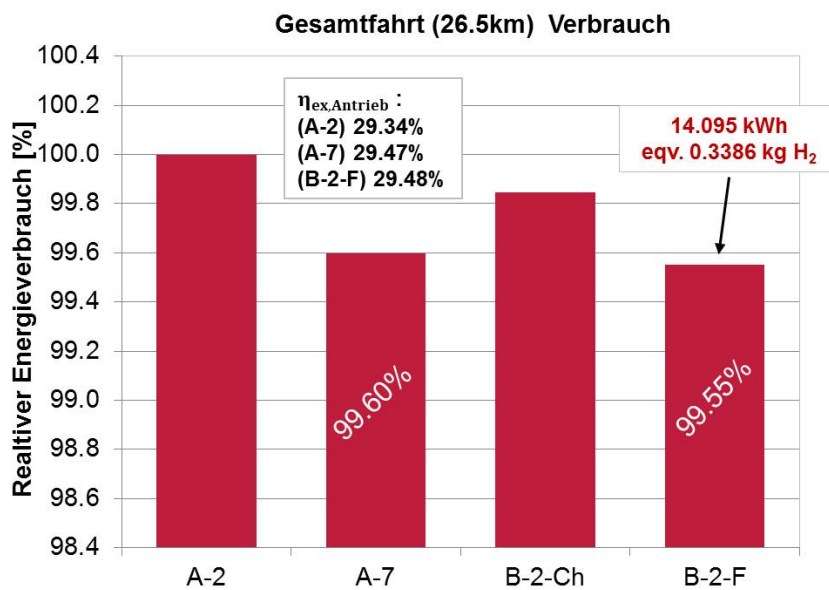
Wärmepumpenkreislauf in Betrieb nehmen zu können.

In Tabelle 6.2 werden die Energieverbräuche für den Stadtfahrtbereich und den Gesamtfahrtbereich statistisch dargestellt. Für die Wärmepumpen-Maßnahme wurde, wie bei der Kombination A-2, der Zuschaltpunkt für den HWT-Bypass mit 50 °C und die BSZ-Zuschaltgrenze auf 7% festgelegt. Die Wirkung der Wärmepumpe für den Stadtfahrtbereich ist nach der Statistik, wie erwartet, deutlich positiv zu bewerten. Die Maßnahmenkombination B-2-F, die keinen HT-Verdampfer beinhaltet, erreicht im Vergleich zur Referenzmaßnahme A-2 eine relative Energieverbrauchssenkung von 3.5%. Die Maßnahmenkombination B-2-Ch mit HT-Verdampfer bewirkt dagegen eine Verbrauchssenkung von 3.3%. Dass B-2-Ch eine geringere Senkung erzielt als B-2-F, konsolidiert die vorangegangene Analyse, dass die Verluste aufgrund der Verzögerung des Betriebstemperaturanstiegs den intendierten Mehrgewinn durch Abwärmenutzung am HT-Verdampfer verhindern. Hier zeigt sich die Sensitivität der Betriebstemperatur des Brennstoffzellenaggregats während der Kaltstartphase unter niedrigem Lastbetrieb. Bezogen auf die Gesamtfahrt, erreicht die Maßnahmenkombination B-2-F eine Energieeinsparung von 0.45%, wobei auch die Maßnahme A-7 ohne Wärmepumpe bereits 0.4% Einsparung erreicht. Ein wesentlicher Grund für diesen geringen Unterschied liegt darin, dass während der Autobahnfahrt sowohl bei Maßnahme A-7 als auch bei B-2-F die HVAC-Verbraucher nicht mehr benötigt werden und alle Systemkomponenten dieselbe optimale Betriebstemperatur erreicht haben. Gleichzeitig ist der gesamte Energieverbrauch (Antrieb und Nebenverbraucher) während der Autobahnfahrt deutlich höher als während der Stadtfahrt.

Es lässt sich daher feststellen, dass die bisherigen Maßnahmenkombinationen bezogen auf den Autobahnfahrtbereich kaum Einfluss auf die Energieeinsparung besitzen. Für die Autobahnfahrt liegt der mechanische Umsetzungsgrad (Tank-To-Wheel-Wirkungsgrad) der Maßnahmenkombination A-7 bei $\frac{3.675}{14.102 - 4.668 \cdot 103.45\%} = 39.63\%$. Die größten Möglichkeiten der Verbrauchssenkung im Kaltstartbetrieb liegen vor allem im Stadtfahrtbereich kurz nach dem Froststart, weil in dieser Phase die Fahrgastraumbeheizung sowie die Aufheizenergie des Antriebsstranges die benötigte Antriebsenergie an den Rädern weitaus übersteigen. Es ist daher

Tabelle 6.2: Verbrauchstatistik für HV-PTC, FEHX und HT-Verdampfer im Vergleich
 (Definition der Maßnahmenkombination siehe Tab.5.1)


(a) Vgl. des Energieverbrauchs zwischen Maßnahme PTC und Maßnahme Wärmepumpe (mit /ohne HT Verdampfer) im Stadtfahrt 0 – 780s



b) Vgl. des Energieverbrauchs zwischen Maßnahme PTC und Maßnahme Wärmepumpe (mit /ohne HT Verdampfer) im Gesamtfahrt 0-1580s

notwendig, die aufgetretenen thermischen Verluste der einzelnen thermischen Massen genauer zu betrachten.

6.2. Exergetische Analyse

In diesem Abschnitt wird die Exergieanalyse angewendet, um die aufkumulierten Energiemengen für die Aufheizung einzelner thermischer Massen und die dabei entstehenden irreversiblen Exergieverluste zusammenzutragen. Eine Exergieanalyse ist im Vergleich zu einer reinen Energie- bzw. Enthalpiestromanalyse umfangreicher. Sie ermöglicht es, die Energieeffizienz des Antriebsstrangs nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ zu bewerten. Exergie umfasst den technisch nutzbaren Anteil des gesamten Energieinhalts und stellt gleichzeitig die Qualität der Energiewandlung dar. Somit kann diese Form der Analyse genaue Hinweise darauf geben, ob eine Komponente selbst thermisch ungenügend arbeitet oder ob die Verschaltungs- bzw. Betriebsstrategie für die thermischen Verluste im System verantwortlich ist. Eine exergetische Analyse ermöglicht weiterhin die Betrachtung ökonomischer Aspekte auf Basis einer exergo-ökonomischen Bewertung, da auch die Irreversibilität der Umwandlung von Energieformen Kosten verursachen kann. [Diner und Rosen 2007] sowie [Hussain et al. 2005] zeigen jeweils ein Exergieflussanalyse am Beispiel des Ballard-NEXA-Brennstoffzellenmoduls. Basierend auf diesen Exergieflussanalysen erstellen [Hamut et al. 2012] und [Javani et al. 2012] exergo-ökonomische Studien über das Thermomanagement von Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Ebenso kann eine solche Studie auf Basis einer exergetischen Analyse für ein Brennstoffzellenfahrzeug wie das Gesamtfahrzeugmodell aus dieser Dissertation durchgeführt werden, z.B. in [Hao 2014].

6.2.1. Berechnung der Exergie

Für die exergetische Bewertung werden die Umgebungsbedingungen auf -20 °C und 1 bar sowie atmosphärische Luftzusammensetzung festgelegt. Die Exergieberechnung für sämtliche Stoffströme erfolgt nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Die Entropieproduktion in einem Kontrollraum lässt sich durch eine dynamische Bilanzierung der Entropie in einem Kontrollraum berechnen ([Weigand et al. 2013]):

$$\frac{dS}{dt} = \sum(\dot{m}_i \cdot s_i) + \sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \dot{S}_{prod} \quad (6.2)$$

$\frac{dS}{dt}$ ist die zeitliche Änderung der Entropie im Kontrollraum, die als eine Art Speicherterm gedacht werden kann. Durch Umformen der obigen Gleichung ergibt sich:

$$\dot{S}_{prod} = \frac{dS}{dt} - \sum(\dot{m}_i \cdot s_i) - \sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i} \quad (6.3)$$

Für einen adiabaten Kontrollraum, z.B. der durch sein Gehäuse thermisch isolierte Brennstoffzellenstapel, ergänzt sich diese Berechnung unter Vernachlässigung der Wärmeströme \dot{Q}_i zu:

$$\dot{S}_{prod} = \frac{dS}{dt} - \sum(\dot{m}_i \cdot s_i) \quad (6.4)$$

Die spezifische Entropie eines Medium s_i wird wiederum durch ein Stoffdatenobjekt gegeben. Der irreversible Verlust ist dann $w_{loss,irr} = T_{amb} \cdot \dot{S}_{prod}$. Die spezifische Entropie der berücksichtigten Medien in dieser Arbeit wird durch die Stoffdaten-Bibliothek von [Schulze 2013] berechnet. Ein konkretes Beispiel einer Exergieflussdarstellung eines Wärmepumpenkreislaufs ist in der Diplomarbeit von [Janotte 2009] zu finden.

a) Exergieströme Anodengas und Kathodengas

Der Brennwert des Anodengases bzw. Kathodengases lässt sich, ähnlich wie der Brennwert des Wasserstoffs, in der Katalyseschicht berechnen. Als Referenzpunkt wird der Umgebungszustand betrachtet, wobei im Stoffstrom enthaltener Wasserstoff vollständig in Wärmeenergie umgewandelt wird. Die Verdampfungsenthalpie des Wassers wird in der Berechnung der Stoffdaten anhand von Gasdruck, Gastemperatur und Gemischzusammensetzung berücksichtigt.

$$\Delta h_{HHV,amb} = \Delta h_{H_2,amb}^0 + 0.5 \cdot \Delta h_{O_2,amb}^0 - \Delta h_{H_2O,l,amb}^0 \quad (6.5)$$

Die Bildungsenthalpie von flüssigem Wassers:

$$\Delta h_{H_2O,l,amb}^0 = \Delta h_{H_2O,v,amb}^0 - \Delta h_{v,amb} \quad (6.6)$$

Der Exergiestrom des Anoden- bzw. Kathodengases lässt sich somit folgendermaßen formulieren:

$$\dot{X}_{GC} = \dot{m}_{GC} \cdot ((h_{GC} - h_{GC,amb}) - T_{amb} \cdot (s_{GC} - s_{GC,amb})) \quad (6.7)$$

b) Exergieströme Kühlmedium, Luft und VLE-Fluid

Der Exergiestrom des Kühlmittels \dot{X}_{cool} wird definiert als

$$\dot{X}_{cool} = \dot{m}_{cool} \cdot ((h_{cool} - h_{cool,amb}) - T_{amb} \cdot (s_{cool} - s_{cool,amb})) \quad (6.8)$$

Die Exergie des Luftstroms ist definiert als:

$$\dot{X}_{air} = \dot{m}_{air} \cdot ((h_{air} - h_{air,amb}) - T_{amb} \cdot (s_{air} - s_{air,amb})) \quad (6.9)$$

Für das Kältemittel gilt in ähnlicher Form:

$$\dot{X}_{VLE} = \dot{m}_{VLE} \cdot ((h_{VLE} - h_{VLE,amb}) - T_{amb} \cdot (s_{VLE} - s_{VLE,amb})) \quad (6.10)$$

c) Exergiestrom der Wärme

Die Exergie der Wärme wird nach dem Carnot-Prinzip wie folgt beschrieben:

$$\dot{X}_{Heat} = \dot{Q} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{amb}}\right) \quad (6.11)$$

d) Exergieströme mechanischer und elektrischer Arbeit

Mechanische und elektrische Energien werden als perfekte Exergieformen bewertet, d.h. $\dot{X}_{mech} = \dot{w}_{t,mech}$ bzw. $\dot{X}_{el} = P_{el}$.

e) Exergie der inneren Energie und Exergiebilanzierung

Die Exergie der inneren Energie, die als Resultat aus der dynamischen Massenbilanz und der dynamischen Energiebilanz folgt, wird ebenfalls berücksichtigt:

$$\frac{dX}{dt} = \sum \dot{X}_i - \sum P_{el} - T_{amb} \cdot \dot{S}_{prod} \quad (6.12)$$

$\sum P_{el}$ ist die Summe aller technischen Arbeiten, die aus dem Kontrollraum gewonnen werden. Für thermische und hydraulische Strömungsmaschinen (die Antriebskräfte auf das Arbeitsmedium ausüben) sind diese Werte negativ.

f) Entropieproduktion

Für die Bewertung der Exergieverluste in der Gesamtfahrzeugsimulation wird der Brennstoffzellenstapel in seiner Gesamtheit betrachtet:

$$\dot{S}_{prod,fc} = \sum \frac{dS_{Bundle}}{dt} + \sum \frac{dS_{Manifold}}{dt} + \sum \frac{dS_{Endplate}}{dt} - \sum (\dot{m}_{GC} \cdot s_{GC}) - \sum (\dot{m}_{cool} \cdot s_{cool}) \quad (6.13)$$

Daraus ergibt sich für den Brennstoffzellenstapel folgende Exergiebilanz:

$$\frac{dX_{fc}}{dt} = \sum \dot{X}_{GC,an} + \sum \dot{X}_{GC,Ca} + \sum \dot{X}_{cool} - P_{el,fc} - T_{amb} \cdot \dot{S}_{prod,fc} \quad (6.14)$$

Zur Bewertung des Energieverbrauchs in einem Batteriemodul werden nicht die einzelnen elektrischen Ströme, sondern die gesamte Änderung der Exergie der Inneren Energie (in der Batterie eingespeicherte chemische Exergie) berücksichtigt, weil in den Lade- und Entladevorgängen Irreversibilitäten auftreten.

6.2.2. Exergiefluss im Peripheriesystem HV-PTC

Sankey-Diagramm für das Peripheriesystem HV-PTC

Mit der Implementierung der Exergiestromdefinition in das Gesamtfahrzeug wird der Exergie-fluss der ausgewählten Systemperipherien die Simulationsergebnisse graphisch analysieren. Das Sankey-Diagramm für das HV-PTC-System (Exergiemengen integriert nach Fahrzyklusende) ist in Abb. 6.14 dargestellt. Die Balken der Komponenten stellen die Exergie der Inneren Energie $\int_0^{1580} (\dot{X}_{intern}) dt$ dar, welche aus der Exergiebilanz berechnet wird ($\dot{X}_{intern} = \frac{dX}{dt}$).

In der Abbildung wird deutlich, dass die Umsetzungsrate der mechanischen Übertragung von Wasserstoffenergie an das Rad ungefähr 30% beträgt. Der größte Teil der exergetischen Verluste findet im Brennstoffzellenstapel statt, weil hier die chemische Energie in technisch weniger nutzbare Wärme umgewandelt wird. Weitere Teile des Gesamtverlusts dieser Energieumwandlung geschehen im Traktionsnetzverteiler und an der Mechanik des Antriebsstrangs, weil hier aufgrund mechanischer und elektrischer Verzögerung in der Rekuperation weitere irreversible Verluste entstehen. Beachtenswert sind auch die vielen einzelnen irreversiblen Verluste in den Komponenten des Wärmeübertragers. Sie sind darauf zurückzuführen, dass gerade in der Warmlaufphase ein starker Temperaturgradient herrschen muss, um die thermischen Massen aufzuheizen. Doch mit starken Temperaturgradienten steigt aufgrund von $(-\sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i})$ auch die Entropieproduktion in diesem Abschnitt. Daran wird deutlich, dass die Komplexität des Thermomanagementsystems, das für stationäre Betriebspunkte gut ausgelegt sein mag, in der Warmlaufphase kontraproduktiv wirken kann.

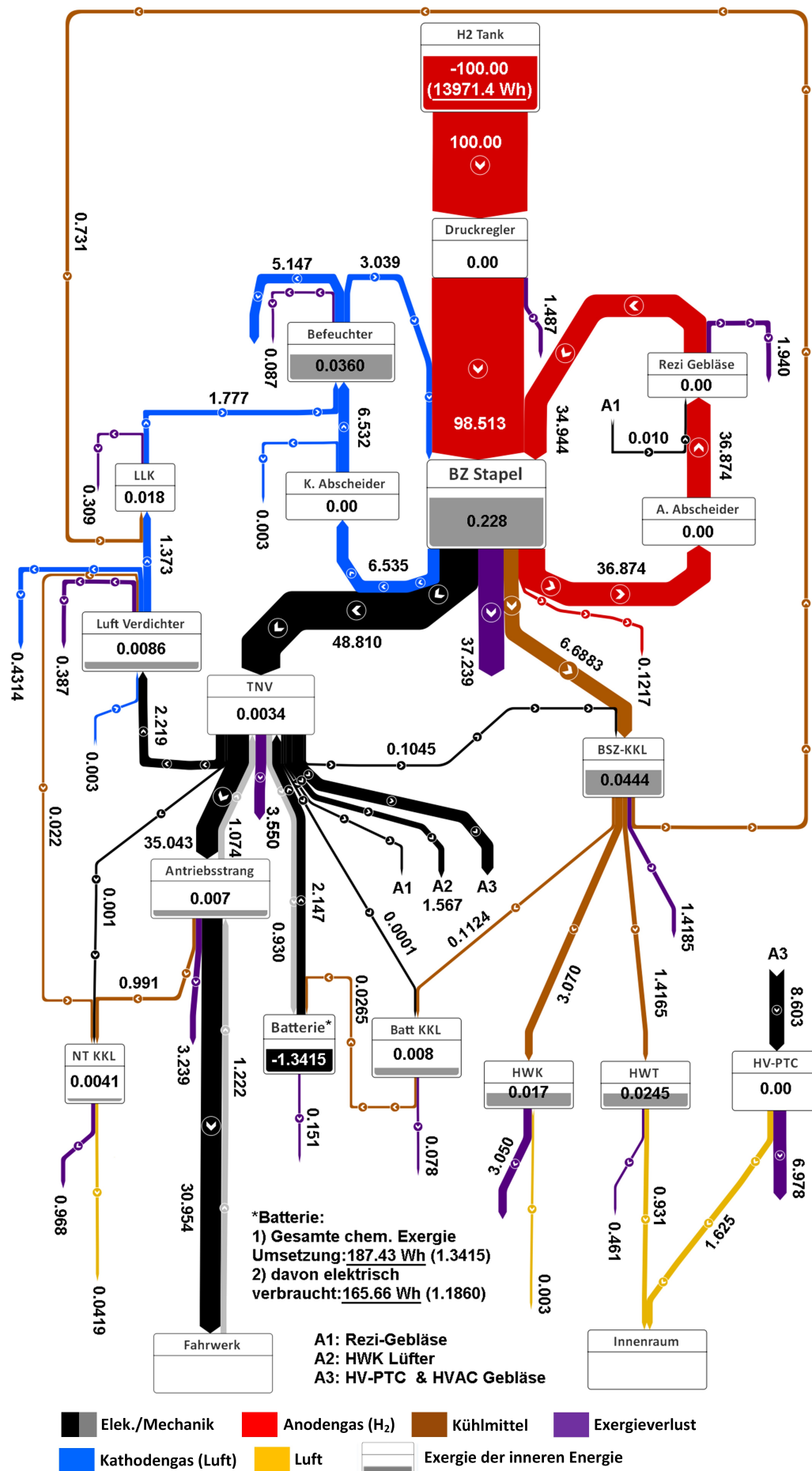


Abbildung 6.14: Aufteilung der Exergiemenge nach Zyklusende im System HV-PTC

Exergie-Statistik für das Peripheriesystem HV-PTC

Tabelle 6.3 zeigt die Aufteilung zwischen Exergie, die eingesetzt wird, Exergie, die in mechanischen Antrieb umgewandelt wird und Exergie, die nicht genutzt wird (einschließlich der Exergie der inneren Energie, Abwärme und Abgase sowie irreversible Verluste). Betrachtet man Tabelle 6.3 im Zusammenhang mit dem Sankey-Diagramm, so wird ersichtlich, dass ca. 60.5% der eingesetzten Exergie in Anergie umgewandelt wird.

Tabelle 6.3: Übersicht über die Aufteilung der eingesetzten, technisch genutzten und ungenutzten Exergie im Referenz-Gesamtfahrzeugmodell

Eingesetzt (H_2 und Batterie)	14.1588 kWh	100%
Antrieb	4.1540 kWh	29.338%
Lüfter (HWK)	0.2189 kWh	1.546%
Fahrgastraum	0.3571 kWh	2.522%
Exergie der Inneren Energie	0.0557 kWh	0.394%
Abwärme und Abgas	0.8027 kWh	5.669%
Irreversible Verluste	8.5704 kWh	60.530%

Anhand der im Sankey-Diagramm erkennbaren Verluste wird eine Statistik erstellt, die die Höhe der Verluste der einzelnen Komponenten zeigt. Die irreversiblen Verluste werden dabei nochmals detailliert bezüglich des Anteils der einzelnen Komponenten ausgewertet. Die Verteilung der Verluste und ihr exergetischer Wirkungsgrad während des gesamten Betriebsverlaufs wird in Tabelle 6.4 ausgewertet. In dieser Tabelle ist ersichtlich, dass der Brennstoffzellenstapel die höchsten Exergieverluste erzeugt, da hochwertiger Wasserstoff in der Warmlaufphase hauptsächlich nur dazu genutzt wird, die thermischen Massen zu erwärmen. Allerdings liegt der exergetische Wirkungsgrad des Brennstoffzellenstapels mit 72.55% bereits sehr hoch und nahe dem exergetischen Wirkungsgradlimit von 75%, wie es von [Berger 2009] exergetisch abgeschätzt wird.

Daher ist keine enorme Verbesserung im Systemwirkungsgrad alleine durch den Brennstoffzellenstapel zu erwarten. Hinsichtlich einer Reduzierung des Gesamtfahrzeugverbrauchs im Kaltstart sollte sich die erste Maßnahme auf eine Verfeinerung der Betriebsstrategie im Stadtfahrtbereich richten. Der elektrische Wirkungsgrad, welcher das Verhältnis der elektrischen Leistung des Brennstoffzellenstapels (schwarzer Streifen mit 48.810 Gewichtungspunkte) zu insgesamt eingesetzten Wasserstoffmenge (roter Streifen mit 100.00 Gewichtungspunkte) im Sankeydiagramm Abb. 6.14 zeigt, erreicht 48.81% (nicht zu verwechseln mit dem exergetischen Wirkungsgrad). Dies deutet nochmals darauf hin, dass ein relativ großer Energieanteil in Wärme umgewandelt wurde, die technisch weniger nutzbar ist als elektrische Antriebskraft. Da die Wärmemengen hauptsächlich im Stadtfahrtbereich erzeugt werden, um den Antriebsstrang aufzuheizen, sollte die Betriebsstrategie für diesen Bereich im Kaltstartbetrieb so optimiert werden, dass weniger Aufheizenergie aus dem kostbaren Wasserstoff erzeugt wird. Außerdem können die Wärmeübertrager in den Kühlkreisläufen noch thermisch verbessert werden, indem sie näher und kompakter verbaut werden. Eine kompaktere bzw. kürzere Verschlauchung oder Minimierung der Komplexität der Verschaltung im Kühlkreislauf würde einen großen Beitrag zur Reduzierung der thermischen Trägheit leisten.

Tabelle 6.4: Übersicht der exergetischen Verlustanteile und Komponentenwirkungsgrade im System HV-PTC

Komponent	Anteil vom gesamten Exergiemengen	Exergetischer Wirkungsgrad	Optimierung Tendenz
Brennstoffzellenstapel	36.748%	72.55%	Betriebsstrategie
HV-PTC	6.888%	18.89%	Betriebsstrategie
Traktionsnetzverteiler	3.505%	93.17%	Betriebsstrategie
Antriebsstrang	3.202%	91.05%	Betriebsstrategie
HWK Kühlerpaket	3.008%	0.098%	Betriebsstrategie und Komponent
Rezirkulationsgebläse	1.9127%	94.71%	Betriebsstrategie
H ₂ Druckregler	1.4648%	98.51%	Betriebsstrategie
HT-KKL (Pumpe, usw.)	1.1258%	79.12%	Betriebsstrategie
NT-KKL (Pumpe, Wärmeübertragern, usw.)	0.956%	4.14%	Betriebsstrategie und Komponent
HWT	0.494%	65.72%	Betriebsstrategie
Luft Verdichter	0.381%	82.19%	Betriebsstrategie
Ladeluftkühler LLK	0.303%	84.46%	Betriebsstrategie
Batteriemodul	0.151%	88.38%	Betriebsstrategie
Kathodengas Befeuchter	0.121%	98.52%	Betriebsstrategie
Batt-KKL (Pumpe, Wärmeübertragern, usw.)	0.085%	23.55%	Betriebsstrategie und Komponent

6.2.3. Exergiefluss in Peripheriesystemen mit Wärmepumpen-Maßnahme

Im Folgenden werden die Sankey-Diagramme des Gesamtfahrzeugsmodells mit Wärmepumpen-Maßnahme in zwei Versionen dargestellt: mit und ohne HT-Verdampfer.

Sankey-Diagramm für das Peripheriesystem FEHX

Das Sankey-Diagramm für die Maßnahme ohne die Option des HT-Verdampfers ist in Abb. 6.15 gezeigt. Die Aufteilung der Energieverbräuche sowie der Verluste sind in Tabelle 6.5 und Tabelle 6.6 dargestellt.

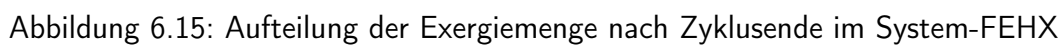


Tabelle 6.5: Übersicht über die Aufteilung der eingesetzten, technisch genutzten und ungenutzten Exergie im Kontext der Wärmepumpen-Maßnahme ohne HT-Verdampfer (System-FEHX)

Eingesetzt (H ₂ und Batterie)	14.0952 kWh	100%
Antrieb	4.1547 kWh	29.476%
Lüfter (HWK)	0.219 kWh	1.554%
Fahrgastraum	0.3693 kWh	2.620%
Exergie der Inneren Energie	0.0884 kWh	0.599%
Abwärme und Abgas	0.7962 kWh	5.649%
Irreversible Verluste	8.4716 kWh	60.103%

Tabelle 6.6: Übersicht der exergetischen Verlustanteile und Komponentenwirkungsgrade unter der Maßnahme Wärmepumpe ohne HT-Verdampfer (System-FEHX)

Komponent	Anteil vom gesamten Exergie	Exergetischer Wirkungsgrad	Optimierung Tendenz
Brennstoffzellenstapel	36.945%	72.64%	Betriebsstrategie
Traktionsnetzverteiler	5.223%	89.78%	Betriebsstrategie
Antriebsstrang	3.2155%	91.06%	Betriebsstrategie
HWK Kühlerpaket	3.095%	0.096%	Betriebsstrategie und Komponent
Expansionsventil	2.5363%	14.84%	Komponent
Rezirkulationsgebläse	1.9323%	94.74%	Betriebsstrategie
H ₂ Druckregler	1.4677%	98.51%	Betriebsstrategie
HT-KKL (Pumpe, usw.)	1.4749%	78.10%	Betriebsstrategie
CO ₂ Verdichter	1.1083%	83.20%	Betriebsstrategie
NT-KKL (Pumpe, Wärmeübertragern, usw.)	0.9713%	3.746%	Betriebsstrategie und Komponent
Cabin HX (Gaskühler)	0.7591%	69.186%	Betriebsstrategie
HWT	0.4688%	65.125%	Betriebsstrategie
Luft Verdichter	0.3967%	82.00%	Betriebsstrategie
Kältekreislauf interne Wärmeübertrager (IHX)	0.3937%	90.19%	Betriebsstrategie
Ladeluftkühler LLK	0.3191%	86.64%	Betriebsstrategie
Batteriemodul	0.1539%	90.12%	Betriebsstrategie
Kathodengas Befeuchter	0.137%	98.32%	Betriebsstrategie
Batt-KKL (Pumpe, Wärmeübertragern, usw.)	0.0853%	23.45%	Betriebsstrategie und Komponent
NT-Verdampfer (FrontEnd HX)	0.0288%	25.85%	Komponent

In Tabelle 6.6 ist zu erkennen, dass der Brennstoffzellenstapel auch im Fall der Wärmepumpen-Maßnahme, wie schon beim System HV-PTC, einen guten exergetischen Wirkungsgrad erreicht. Die Einbindung des CO₂-Verdichters senkt den elektrischen Heizungsbedarf, dies jedoch auf Kosten der Aufheizenergie des Kältekreislaufs. Die hohen Druckverhältnisse im Kältekreislauf, insbesondere in der schnellen Warmlaufphase, führen aufgrund des Expansionsventils zu einem nicht zu vernachlässigenden Exergieverlust. Andere Komponenten hingegen erreichen wesentlich bessere exergetische Wirkungsgrade. Trotzdem liegt die gesamte exergetische Verlustrate auf fast demselben Niveau wie im Peripheriesystem HV-PTC, was aus der gestiegenen Systemkomplexität aufgrund der Einbindung der Wärmepumpe resultiert.

Sankey-Diagramm für das Peripheriesystem HT-Verdampfer

Zuletzt wird die exergetische Statistik für die Option Wärmepumpe mit dem HT-Verdampfer aufgestellt und mit den vorherigen zwei Verschaltungen verglichen. Das Sankey-Diagramm für das Peripheriesystem mit HT-Verdampfer ist in Abb. 6.16 dargestellt, die Aufteilung der Energieverbräuche und Verlustanteile sind jeweils in Tabelle 6.7 und Tabelle 6.8 zu finden.

Durch die Einbindung des HT-Verdampfers in den HT-KKL ist es erstrebenswert, im Rahmen des HVAC weitere Abwärme des Brennstoffzellenstapels für die Fahrgastraumheizung zu gewinnen, um dadurch die CO₂-Verdichterleistung weiter senken zu können. Die Aufheizung des HT-Verdampfers führt jedoch zu einer niedrigeren Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstapels in der Stadtfahrtphase. Dadurch wiederum steigen die gesamten irreversiblen Verluste des Systems in der Warmlaufphase (siehe Anteil der irreversiblen Verlusten in Tabelle 6.7), was einen erhöhten Verbrauch im Übergang zur Autobahnphase zur Folge hat. Die im Abgas enthaltene Exergie sowie die Exergie der inneren Energie ist im Vergleich zum System HV-PTC und zum System-FEHX noch niedriger. Dies deutet darauf hin, dass der Brennstoffzellenstapel und die dazugehörigen Kühlkreislaufkomponenten eine höhere Sensitivität in der Betriebstemperatur zeigen als erwartet. Das eigentlich mit dem HT-Verdampfer angestrebte Verbesserungspotenzial wird wegen der aufsummierten Exergieverluste der thermischen Massen nicht erreicht. Somit lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass der Einsatz eines HT-Verdampfers nicht sinnvoll ist. Die Wärmepumpen-Maßnahme im Brennstoffzellenfahrzeug in Kombination mit einem HT-Verdampfer ist daher nur für die Stadtfahrt geeignet. Hinsichtlich der Antriebsstrangauslegung ist der Einsatz einer Wärmepumpe insofern eher für einen Plug-In-Range-Extender-Fahrzeug angebracht, da dieses überwiegend für Pendler- und Stadtfahrten ausgelegt ist.

Tabelle 6.7: Übersicht über die Aufteilung der eingesetzten, technisch genutzten und ungenutzten Exergie im Kontext der Wärmepumpen-Maßnahme mit HT-Verdampfer (System-HT-Verdampfer)

Eingesetzt (H ₂ und Batterie)	14.1371 kWh	100%
Antrieb	4.1550 kWh	29.391%
Lüfter (HWK)	0.219 kWh	1.549%
Fahrgastraum	0.369 kWh	2.609%
Exergie der Inneren Energie	0.0819 kWh	0.579%
Abwärme und Abgas	0.7545 kWh	5.335%
Irreversible Verluste	8.5643 kWh	60.552%

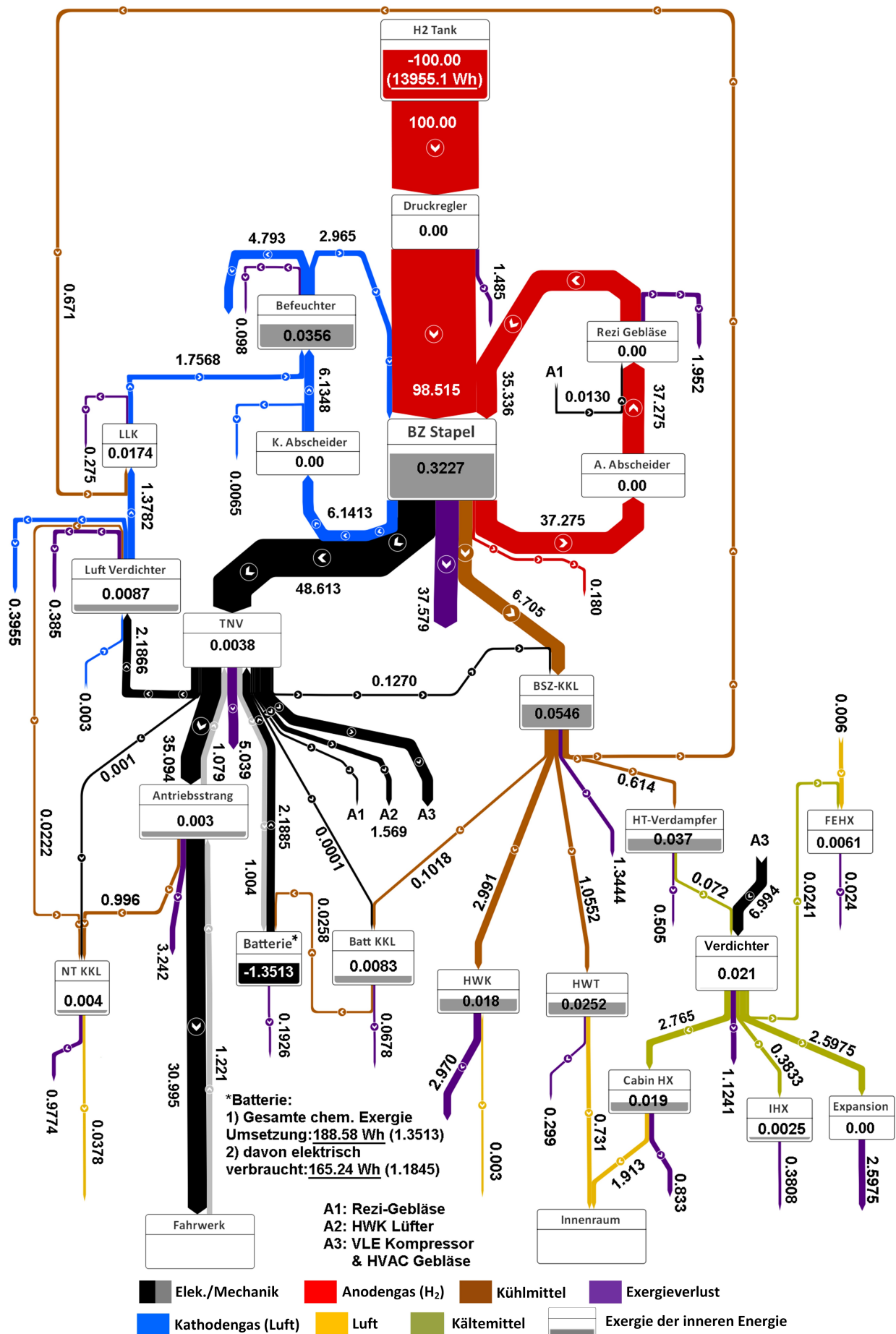


Abbildung 6.16: Aufteilung der Exergiemenge nach Zyklusende im System-HT-Verdampfer

Tabelle 6.8: Übersicht der exergetischen Verlustanteile und Komponentenwirkungsgrade unter der Maßnahme Wärmepumpe mit HT-Verdampfer (System-HT-Verdampfer)

Komponent	Anteil vom gesamten Exergie	Exergetischer Wirkungsgrad	Optimierung Tendenz
Brennstoffzellenstapel	36.90%	72.30%	Betriebsstrategie
Traktionsnetzverteiler	4.976%	90.28%	Betriebsstrategie
Antriebsstrang	3.381%	91.06%	Betriebsstrategie
HWK Kühlerpaket	2.948%	0.10%	Betriebsstrategie und Komponent
Expansionsventil	2.563%	17.95%	Komponent
Rezirkulationsgebläse	1.926%	94.77%	Betriebsstrategie
H ₂ Druckregler	1.465%	98.51%	Betriebsstrategie
HT-KKL (Pumpe, usw.)	1.381%	79.52%	Betriebsstrategie
CO ₂ Verdichter	1.130%	83.44%	Betriebsstrategie
NT-KKL (Pumpe, Wärmeübertragern, usw.)	0.968%	3.709%	Betriebsstrategie und Komponent
Cabin HX (Gaskühler)	0.8405%	69.19%	Betriebsstrategie
Luft Verdichter	0.3887%	82.02%	Betriebsstrategie
Kältekreislauf interner Wärmeübertrager (IHX)	0.3785%	91.07%	Betriebsstrategie
HWT Wärmeübertrager	0.3197%	69.276%	Betriebsstrategie
Ladeluftkühler LLK	0.288%	85.73%	Betriebsstrategie
Batteriemodul	0.1901%	87.62%	Betriebsstrategie
Kathodengas Befeuchter	0.132%	98.31%	Betriebsstrategie
Batt-KKL (Pumpe, Wärmeübertragern, usw.)	0.0751%	25.319%	Betriebsstrategie und Komponent
NT-Verdampfer (FrontEnd HX)	0.0297%	24.896%	Komponent

Nutzung von Abgasenergie Ein nicht uninteressanter Bereich ist die Abgasenergieerückgewinnung im Kathodenabgas und Rückführung eines Teils dieser Abgasenergie in das System durch den Luftverdichter: in allen Systemverschaltungen existiert ein Abgasexergieinhalt von ca. 5% im Kathodenabgas nach dem Austritt aus dem Befeuchtermodul. Das Potenzial der Energierückgewinnung direkt aus diesem Gas ist zwar gering, weil die Temperatur noch unter 70 °C liegt, aber durch eine gezielte Zuführung des abgepurgten Wasserstoffs könnte diese Restgasmischung mithilfe katalytischer Verbrennung in einem Nachbrenner in Wärme von über 500 °C umgesetzt und dadurch eine Abgasturbine angetrieben werden ([Dehn 2012]). Die dabei gewonnene mechanische Wellenleistung wäre mithilfe eines elektrifizierten Abgasturboladers gut umzusetzen, z.B. durch einen mit einer Motor-Generator-Einheit integrierten Turbolader nach [Schmalzl 2014]. Somit wäre die Abgasenergie dem eintretenden Kathodengas zurückgeführt. Diese Technologieentwicklung des sogenannten Turbo-Compounds findet bereits Einsatz im Rennsport und könnte durchaus für den Brennstoffzellenantrieb interessant sein.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit den Herausforderungen des Kaltstarts in einem Brennstoffzellenantriebsstrang. Im Vordergrund stehen dabei die Untersuchung der Energieeffizienz von Kaltstartbetrieb-Strategien sowie die relevanten physikalischen Effekte in einem Brennstoffzellenstapel. Ziel der Dissertation ist es, grundlegende wissenschaftliche Erkenntnisse bezüglich der Optimierungsmöglichkeiten des Thermo- und Energiemanagements im Kaltstartbetrieb zu gewinnen.

1) Brennstoffzellenstapelmodell

In der vorliegenden Dissertation wird zunächst ein neuartiges Modell eines Brennstoffzellenstapels mit den Fähigkeiten einer 2D-Ortsauflösung entwickelt. Hierbei werden die Zweiphaseneffekte im Kaltstartbetrieb berücksichtigt. Der Sorptions- und Desorptionsmechanismus in der Katalyseschicht, die Kondensations- und Verdunstungsprozesse in den porösen Medien, die Kapillarströmung der Flüssigkeit sowie die Zweiphasenströmung im Gaskanal werden mithilfe eines Schlupfmodells und halbempirischen Zweiphasendruckverlust-Koeffizienten beschrieben. Basierend auf den thermodynamischen Grundlagen werden bekannte Froststartmethoden anhand von Arbeitsprinzipien erklärt.

2) Thermomanagement auf der Gesamtfahrzeugebene

Das Brennstoffzellenstapelmodell wird in ein Gesamtfahrzeugmodell integriert, in dem auch Thermomanagementmaßnahmen wie HWT-Bypass, Brennstoffzellenstapel-Zuschaltgrenze und eine CO₂-Wärmepumpe für einen effektiven Kaltstart ab -20 °C implementiert sind. Von den aufgelisteten Froststartmethoden erweist sich die interne Aufheizmethode, also eine geregelte Selbsterwärmung der MEA durch die Reaktionswärme, gegenüber der externen Aufheizmethode als bessere Variante. Aus den internen Aufheizmethoden wird schließlich die Rapid-Warmup-Operation-Methode, die auf dem Arbeitsprinzip der potentiostatischen Spannungsregelung beruht, für die Kaltstartsimulation ausgewählt. Mithilfe dieser Methode wird die durchschnittliche Brennstoffzellenspannung kurzzeitig bis unter 0.25V gesenkt, um eine rasche Selbstaufheizung zu erreichen und möglichst Eisbildung zu vermeiden. Sowohl die theoretische Analyse als auch die Validierung anhand von Messdaten zeigen, dass diese Methode sehr effektiv wirkt. Mit der Rapid-Warmup-Operation-Methode kann ein Brennstoffzellenstapel innerhalb von 30s von -20 °C auf eine Temperatur oberhalb des Nullpunktes erwärmt werden. Um diese Effektivität erreichen zu können, muss die Gasversorgungsregelung auch während der Froststartphase eng zusammenwirken. Nach dem Froststart, der bis zum Erreichen einer Temperatur von +5 °C andauert, wird auf eine Warmlaufphase umgeschaltet, in der der Brennstoffzellenstapel mit niedriger Last sukzessive bis zur Betriebstemperatur von +70 °C aufgeheizt wird.

3) Analyse des Kaltstartverbrauchs

Die exergetische Analyse zeigt, dass die meisten Komponenten, einschließlich des Brennstoffzellenstapels, bereits mit optimalen exergetischen Wirkungsgraden arbeiten. Die Statistik macht deutlich, dass alleine durch Optimierung des Brennstoffzellenstapels keine große Energieverbrauchssenkung zu erzielen ist. Viele Subsystem-Komponenten, insbesondere die Wärmeübertrager im Kühl- und HVAC-Kreislauf, besitzen zwar hohe Wirkungsgrade im stationären Zustand, verbrauchen aber erhebliche Exergie für die Aufheizung ihrer eigenen

thermischen Massen. Die Aufheizung von Subsystem-Komponenten findet hauptsächlich nach dem Froststart während der Stadtfahrt statt. Der Hauptansatzpunkt für die Verminderung von Exergieverlusten sollte daher bei der Reduzierung von aufzuheizenden thermischen Massen, insbesondere im Stadtfahrtbereich (Niedriglast), liegen. Eine Verbesserung der Hybridstrategie (Zuschaltzeitpunkt des Brennstoffzellenstapels sowie der HWT-Bypass-Öffnung) ist ebenfalls für den Stadtfahrtbereich notwendig.

4) Optimierungsvorschläge für das Thermomanagement und den Brennstoffzellenstapel

Aus der Kaltstartverbrauchsanalyse können diese konkreten Optimierungsvorschläge zum Thermomanagement und zum Brennstoffzellenstapel abgeleitet werden:

i. Leistungsgeregeltes Thermomanagement Von den gewählten Maßnahmen HWT-Bypass, BSZ-Zuschaltzeitpunkt und Wärmepumpe erweist sich der HWT-Bypass als die einflussreichste Maßnahme bezüglich der Energieeffizienz. Anscheinend liegt der optimale Moment für die HWT-Bypass-Zuschaltung in den Rahmenbedingungen des gewählten Brennstoffzellenmaterials und der Antriebsstrangauslegung bei einer Temperatur von 55 °C (Mittelwert zwischen 50 °C - 60 °C nach den Analysen in 6.1). Bis zu diesem Moment sollte für den Nebenverbrauch so wenig Abwärme wie möglich aus dem Brennstoffzellenstapel gezogen werden. Das bedeutet, dass die Aufheizenergie sowohl für das Batteriemodul als auch für den Fahrgastraum aus einer anderen Energiequelle stammen sollte.

In diesem Kontext wäre eine Neuauslegung des Kühlkreislaufs interessant. Der Kühlkreislauf könnte so verschaltet werden, dass er die erforderliche Abwärme dem Antriebsstrang dergestalt entzieht und dabei die Betriebstemperatur beibehält, dass die elektrische Leistungseffizienz des Antriebsstrangs während der Stadtfahrt nicht beeinflusst wird. Hinsichtlich weiterführender Forschung und Entwicklung könnten zukünftig folgende Aspekte untersucht werden:

- Kaskadierte Brennstoffzellenstapelverschaltung oder geteilte Kühlmittelkanäle im Brennstoffzellenstapel;
- Dosierte Kühlmittelstromaufteilung im Froststart und im Warmlauf, wie z.B. das Split-Cooling-Verfahren;
- Schnelles Aufheizen des Brennstoffzellenstapels nur unter bestimmten Leistungsanforderungen, z.B. erst ab der Überlandphase oder bei notwendiger Aufladung des Batteriemoduls.

Der Zuschaltzeitpunkt des Brennstoffzellenstapels bewirkt einen zusätzlichen aber etwas komplexeren Einfluss auf die Verbrauchsenkung, wie es im Vergleich der Maßnahmenpakete A-2 und A-7 zu sehen ist. Die Wirkung des BSZ-Zuschaltzeitpunktes zeigt sich hauptsächlich erst in der Warmlaufphase. Vorher spielt die Selbstaufheizung des Brennstoffzellenstapels mit 10% Nennleistung nach dem Regelungsschema des Energiemanagements eine größere Rolle. Eine Senkung dieses Wertes ist durchaus ein weiteres mögliches Forschungsthema. Die Optimierungen der Selbstaufheizung und der BSZ-Zuschaltzeitpunkt sollten zusammen betrachtet werden.

ii. Niedriger Wassergehalt Der Verlauf des Wassergehaltes während der Froststartphase und des Stadtbereichs zeigt deutlich, dass unter Niedriglastfällen die relative Feuchtigkeit im Brennstoffzellenstapel sehr hoch ist und die Abführung der Feuchtigkeit durch

Temperatursteigung der MEA einen enormen Energieanteil verbraucht. Ein Vorschlag zur Verminderung des Energieverbrauchs betrifft die Reduzierung des Feuchtigkeitsgrades auf unter 50% r.F. während des Stadtfahrtbereichs. Dabei sollte die Eintrittsfeuchte der beiden Gasen unter 30% r.F. gehalten werden. Der Temperaturanstieg des Brennstoffzellenstapels könnte damit beschleunigt werden. Ein zusätzlicher Effekt wäre ein geringer dimensioniertes Befeuchtermodul, was wiederum thermische Masse einsparen könnte. Die Auswirkung eines geringeren Feuchtigkeitsbedarfs auf die elektrische Leistung sollte im nächsten Iterationsschritt in einer neuen Fahrzyklussimulation betrachtet werden.

Das Potenzial eines niedrigeren Wassergehalts sollte mit der Weiterentwicklung von porösen Medien mit verbesserter Wasseraustragsfähigkeit verbunden werden. Im Sinne eines Vorschlags für die Membranentwicklung ist hinzufügen, dass die neuen porösen Medien die Fähigkeit besitzen sollten, die essentiell benötigte Wassermenge in der Membran zu reduzieren, weil dadurch die Aufheizdauer und damit auch der energetische Verbrauch deutlich gesenkt werden könnten. Hierzu sollten zukünftig folgende Aspekte der Materialentwicklung untersucht werden:

- PEM-Membran-Typen entwickeln und einsetzen, die mit weniger Feuchtigkeitsbedarf funktionieren und trotzdem eine akzeptable Leistungsdichte liefern können.
- Gasdiffusionsschicht mit erhöhter Kapillarkraft verwenden, sodass Flüssigkeit schon unter 50 °C schneller ausgetragen wird; wenn sich bei 50 °C kein Kondensat mehr in den porösen Schichten bildet, so ist ein sehr gutes Wassermanagement in der Brennstoffzelle erreicht.

5) Ausblick auf das Energiemanagement in einem Plug-In-Hybrid-Brennstoffzellenfahrzeug

Die oben genannten Vorschläge beziehen sich auf ein dargestelltes Vollhybrid-Brennstoffzellenfahrzeug. Im Falle eines größeren Batteriemoduls mit einer höheren Kapazität als 10 kWh würde die Aufteilung des Leistungsbedarfs zwischen Batteriemodul und Brennstoffzellenstapel allerdings ganz anders aussehen. Ein Plug-In-Hybrid-Brennstoffzellenfahrzeug, das für die Stadtfahrt ausgelegt ist und in dem der Brennstoffzellenstapel als Range-Extender fungiert, würde die angedeuteten Optimierungsrichtungen für Niedriglasten bereits in der Konzeptions- bzw. Auslegungsphase abdecken. Eine Anpassung des Energiemanagements für den Kaltstartbetrieb, inklusive der Froststartmethodik, muss noch untersucht werden, um den richtigen BSZ-Zuschaltzeitpunkt bestimmen zu können. Auch die Wärmepumpe, die für den Vollhybrid als nicht so wirkungsvoll bewertet wurde, könnte in einem Plug-In-Hybrid-Brennstoffzellenfahrzeug zu deutlich mehr Energieeffizienz beitragen.

A. Zweiphasenströmung CFD-Simulation

Simulation im Minikanal

Für die Untersuchung eines geeigneten Schlupfmodells wird in ANSYS Fluent ein horizontal verlaufender Minikanal erstellt ([Pohlschneider 2013], [Seoane 2013]). Die Zweiphasenströmung in diesem Minikanal wird mit verschiedenen Gas- und Wassergeschwindigkeiten jeweils am Kanaleintritt und am Bodeneintritt simuliert. Der Wassereintritt aus der porösen Wand des Minikanals, wie in Abb. A.1 zu sehen ist, stellt den Wasseraustrag aus der Gasdiffusionsschicht in den Gaskanal dar. Zu den Annahmen in der CFD-Berechnung gehören laminare Strömung und isotherme Zustandsänderung. Der Phasenwechsel zwischen der Luft und der Flüssigkeit wird vernachlässigt. Die poröse Wand auf der Unterseite, wo der Wassereinlass geschieht, hat ein Kontaktwinkel von 130° , während die obere Wand einen Kontaktwinkel von 110° hat. Eine weitere Annahme ist die Vernachlässigung der Schwerkraft. Diese Annahme wurde mit der Analyse der Bond-Zahl Bo getroffen. Die Bond-Zahl gibt das relative Verhältnis zwischen der Körperschwerkraft zu den Oberflächenspannungskräften wieder: je niedriger die Bond-Zahl, desto geringer der Einfluss der Schwerkraft auf die Fluidbewegung. Im Fall eines Minikanals für die Brennstoffzellenanwendung ergeben sich mit Tropfendurchmesser $Bo_{Droplet} = \frac{\rho g d^2}{\sigma} \sim 3 \cdot 10^{-2}$ oder mit dem Porendurchmesser $Bo_{Pore} = \frac{\rho g d^2}{\sigma} \sim 3 \cdot 10^{-4}$. Diese sehr geringe Bond-Zahlen deuten daraufhin, dass die Schwerkraft für horizontale Minikanäle weitgehend vernachlässigt werden kann ([Pohlschneider 2013]).

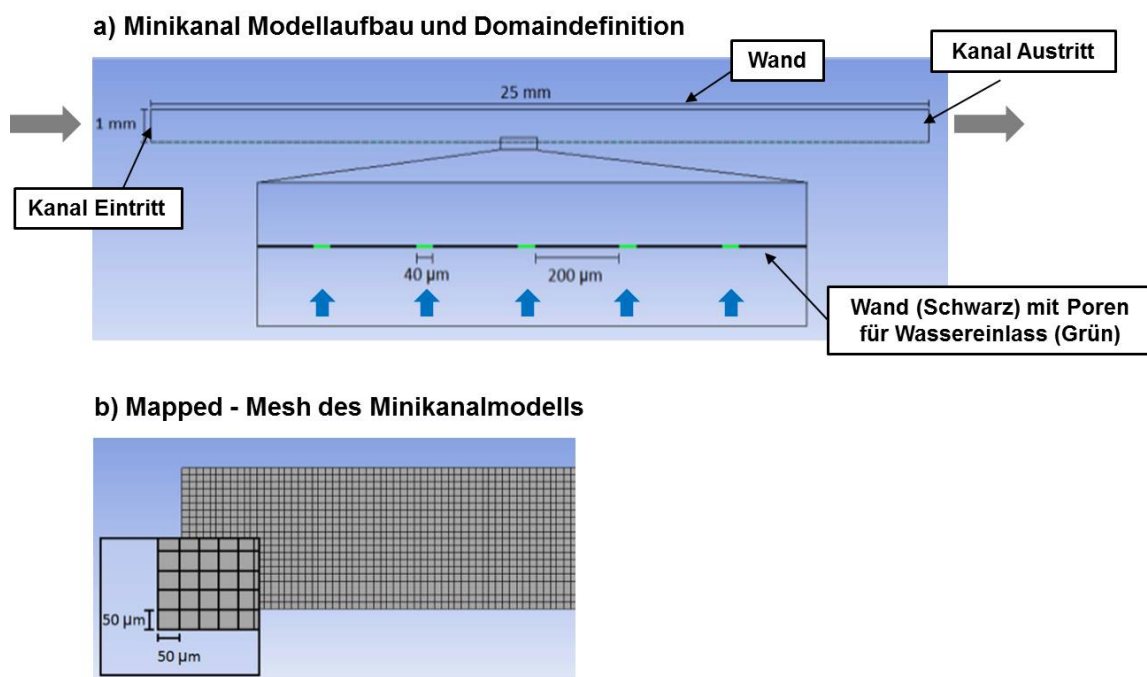


Abbildung A.1: Modellaufbau in ANSYS Fluent: a) Modellaufbau und Domaindefinition.
b) Mapped Mesh.

Abb. A.2 zeigt das simulierte Wachstum der aus der porösen Wand einfließenden Wassertropfen

sowie ihre anschließende Abtrennung. Es ist an dieser Stelle zu betonen, dass die gewählten Randbedingungen in der CFD-Berechnung nicht eins-zu-eins mit bestimmten Betriebspunkten auf einer Polarisationskurve stehen, weil letztere noch von der Stöchiometrie der Gaszufuhr abhängt. Bei den gewählten Wassereintritt- und Gasgeschwindigkeiten in Abb. A.2 wird eher auf die Reynoldszahlen geachtet: die Gasgeschwindigkeit der Luft zwischen 1.47 m s^{-1} bis 8.82 m s^{-1} entspricht Reynoldszahlen zwischen 50 bis 300 bei einem Minikanal mit 1 mm Durchmesser. Diese Randbedingungen würden den Stromdichtebereich 0.1 A cm^{-2} bis 1.0 A cm^{-2} abdecken.

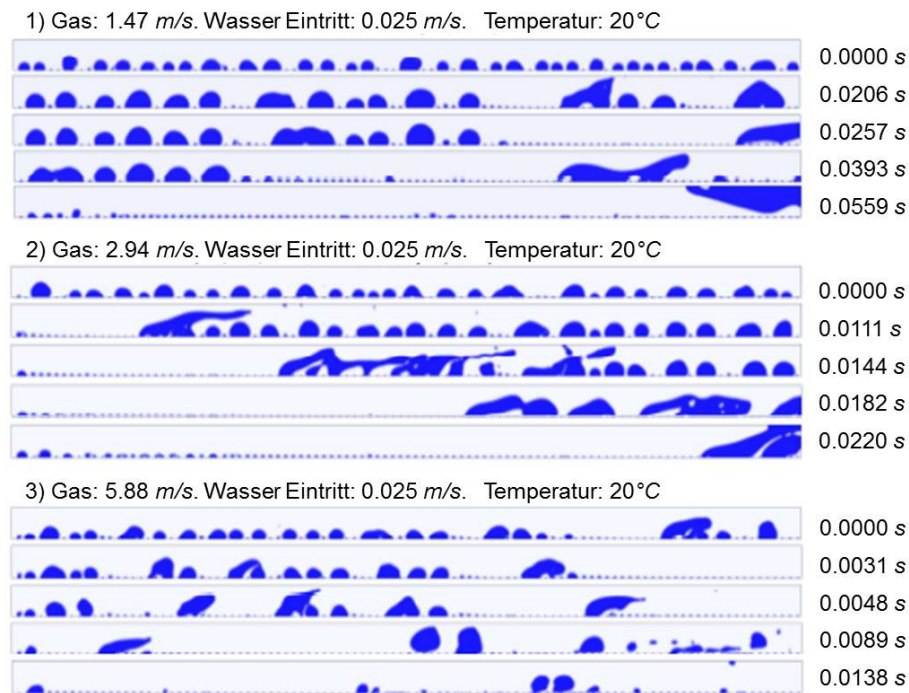


Abbildung A.2: Simulierte Zweiphasenströmung im Minikanal unter verschiedenen Gasgeschwindigkeiten (von [Seoane 2013])

In Abb. A.2 ist zu erkennen dass jeder einzelne Tropfen kurz vor der Abtrennung eine gleiche Geometriedeformation aufweist. Das ähnliche Phänomen wurde auch von [Esposito et al. 2010] experimentell beobachtet. Die Tropfen weisen vor der Abtrennung eine Hysterese auf: nach dem Erscheinen an der Oberfläche sammeln sich die Tropfen erst an und werden stetig größer. Während des Wachstums schwingt die Oberfläche der Tropfen aufgrund der Scherkraft der vorbeiströmenden Luft hin und her. Dieses von Schwingungen begleitete Wachstum erreicht schließlich den Zeitpunkt, wenn die Scherkraft der Gasströmung größer ist als die Kapillarkraft am Boden des Kanals. Ab hier werden die Tropfen instabil und werden im nächsten Zeitpunkt von der Gasströmung mitgerissen. Im CFD-Berechnungsergebnis ist zu sehen, dass eine genaue Zeitbestimmung des Abrisses sehr schwer zu machen ist, weil die einfließenden Tropfen während des Wachstumsprozesses aufeinander prallen und gegenseitig die Oberflächenstruktur beeinflussen, sodass der ideale Wachstumsablauf eines einzelnen Tropfens nach der mathematischen Formulierung von [Esposito 2010] nicht mehr aufrecht erhalten wird. Die aus der CFD-Berechnung abgeleiteten Schlupfparameter sind daher bezogen auf den multi-Tropfen-Fall, aber nicht geeignet für den Fall eines einzelnen Tropfens.

Simulation im Hauptgaskanal

Die Zweiphasenströmung CFD-Berechnung wird in einem simulierten Gasverteilerrohr durchgeführt ([Kulkarni 2013]), um somit die Effekte in der Einmündungszone des Hauptgaskanals zu sehen. Abb. A.3 zeigt die schematische Fragestellung. In Abb. A.4 ist der CFD-Modellaufbau mit zwei parallelen Minikanälen und einem Hauptgaskanalabschnitt gezeigt.

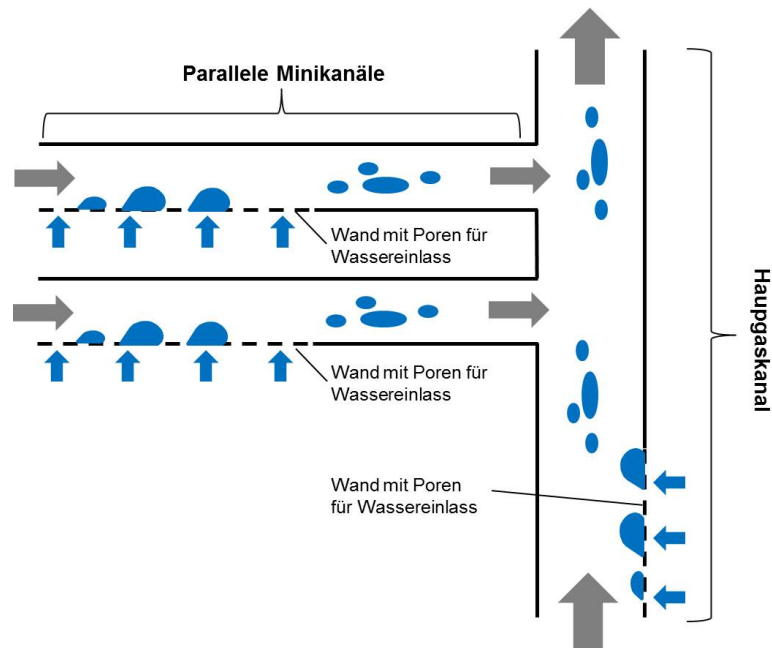


Abbildung A.3: Darstellung der Fragestellung der Zweiphasenströmung in der Einmündungszone des Hauptgaskanals

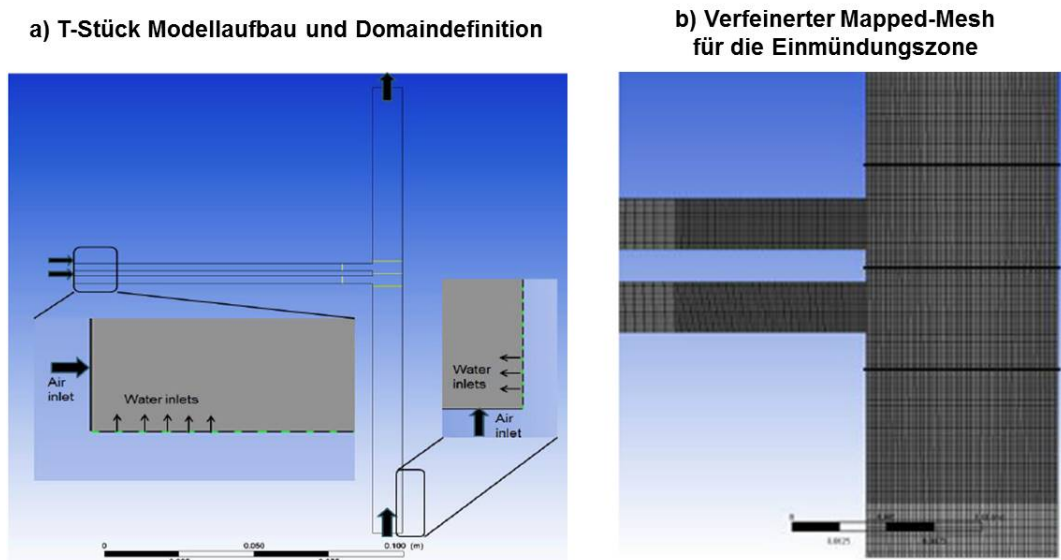


Abbildung A.4: Simulation der Zweiphasenströmung im Hauptgaskanal: a) Modellaufbau in ANSYS Fluent. b) Extra verfeinerter Mesh für die Einmündungszone (von [Kulkarni 2013])

Die Randbedingungen für die Simulation im Hauptgaskanal sind die gleichen wie bei der Simulation im horizontalen Minikanal. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch, dass im Hauptgaskanalabschnitt keine laminare sondern turbulente Strömung stattfindet. Besonders beachtenswert ist eine Verwirbelung, in der Einmündungszone zu sehen ist (siehe Simulationsergebnis in A.5). Diese turbulente Mischung verursacht einen zusätzlichen Druckverlust, der mit einem empirischen Verzweigungsdruckverlustkoeffizient nachgebildet werden kann ([Koh et al. 2003]). Außerdem muss der dynamische Druck berücksichtigt werden, da die Änderung des kinetischen Druckes (als Folge der Massenaufteilung) den statischen Druck der Strömung beeinflusst. Wegen dieser turbulenten Strömung ist die Anwendung des klassischen linearen Darcy-Gesetzes eher geeignet, da eine lineare Beziehung zu einer ziemlich großen Abweichung zum realen Druckverlustverhalten führen würde (siehe Abb. A.5 b)). Im turbulenten Bereich müsste anstelle des linearen Darcy-Gesetzes die Forchheimer-Gleichung benutzt werden, damit mit einem zweiten Permeationskoeffizient die Wirkung der Turbulenz auf die Strömung mitberücksichtigt wird. Das Schema in Abb. A.6 stellt die Abweichung zwischen dem linearen Darcy-Gesetz für laminare Strömung und dem Forchheimer-Gesetz für turbulente Strömung dar.

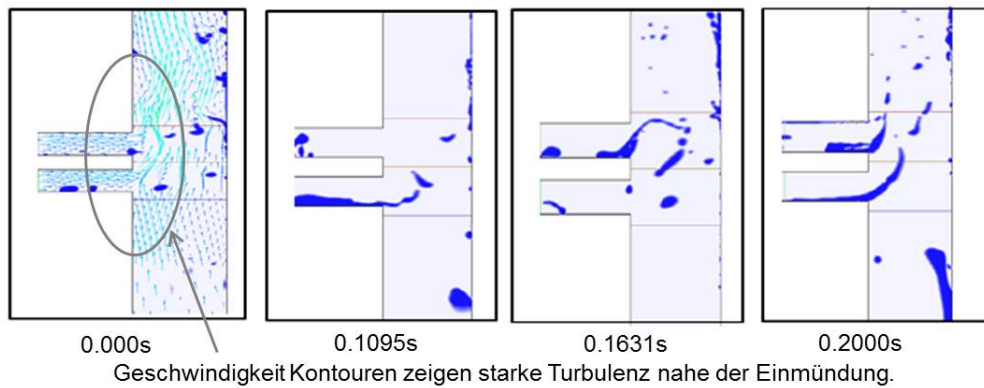
Eine analytische Herleitung des Forchheimer-Permeationskoeffizienten ist nach Wissen des Autors nicht bekannt. Oft muss dieser Parameter von Experimenten ausgewertet werden. Dies ist ein sehr aufwendiger Bearbeitungsschritt in der Modellierung und nur dann sinnvoll, wenn bereits eine inhomogene einphasige Mengenstromaufteilung die elektrische Leistung des Brennstoffzellenstapels beeinflusst. In Anhang B wird ausgewertet, dass die berechnete (einphasige) Mengenstromaufteilung zu keinem erheblichen Einfluss auf die elektrische Leistung bzw. das thermische Verhalten des Brennstoffzellenstapels führen würde. Daher ist eine Modellierung der Zweiphasen-Mengenstromaufteilung für die Systemsimulation nicht mehr nötig.

ANSYS Fluent Solver Einstellungen

Die Volume-Of-Fluid-Methode (VOF) in ANSYS Fluent ist in der Lage, Oberflächenspannungen und Reibungseffekte zu berücksichtigen ([Fluent 2006]). Die VOF-Methode benötigt einen sehr kleinen Zeitschritt, damit der lineare SIMPLE Algorithmus (Semi-Implicit Pressure Linked Equation Löser nach [Patankar 1980]) den Berechnungsvorgang stabil zur Konvergierung führen kann. Die Abweitungstoleranz für die Konvergierung der Kontinuitätsgleichung wird auf $1 \cdot 10^{-5}$ gesetzt. Der Rechenzeitschritt ist auf 1×10^{-5} s pro Rechenschritt gesetzt. Auf einem Computer mit Intel-Core i7 CPU 860 @ 2.80 GHz beträgt die Rechenzeit für eine 0.15s Simulation 15000 Zeitschritte. Für den Postprocess der CFD-Ergebnisse werden folgende Optionen gewählt: (1) das PRESTO (Pressure-Staggering-Option) Modell interpoliert die Druckwerte zwischen den einzelnen Kontrollvolumen im Mesh; (2) der First-Order-Windup-Algorithmus interpoliert die Zustände in der Impulsbilanz und der Energiebilanz; (3) für die Auswertung der Volumen-Anteile wird die Geo-Reconstruct-Methode angewendet.

a) Strömungsform im Hauptgaskanal

Gas: 8.82 m/s. Wasser Eintritt: 0.1 m/s. Temperatur: 20°C



b) Zeitlicher Verlauf von Wasservolumenanteil in der Einmündung

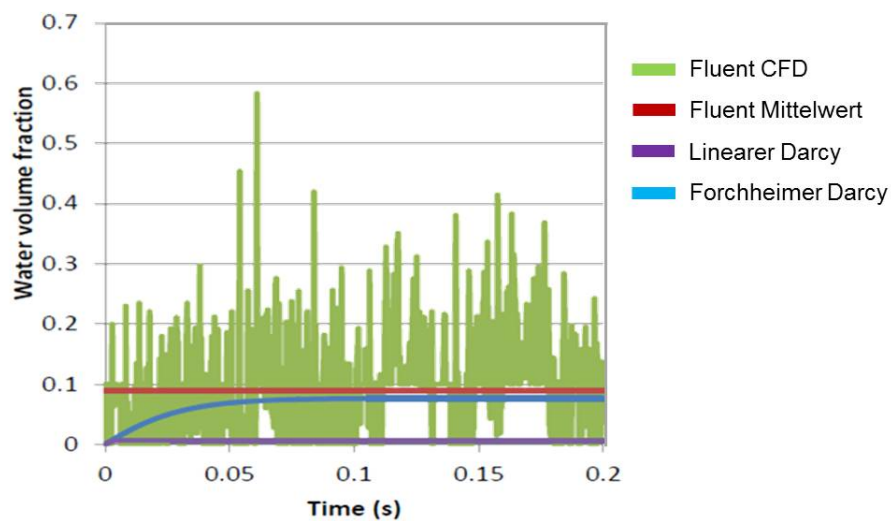


Abbildung A.5: Simulierte Strömungsformen im Hauptgaskanal: a) Turbulenz in der Einmündungszone. b) Berechnung des Wasservolumenanteils mit der dynamischen Massenbilanz und dem Darcy-Gesetz (Linear und Forchheimer) (von [Kulkarni 2013])

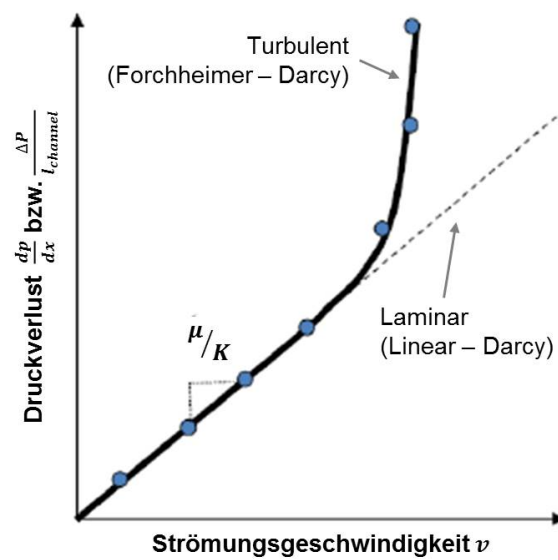


Abbildung A.6: Abweichung in der Berechnung des Druckverlustes zwischen dem linearen Darcy- und dem Forchheimer Ansatz

B. Widerstandsnetzwerke, Modellgleichungen und numerische Aspekte

Bilanzen in der Reaktionszone

In den folgenden Anhangabschnitten werden alle vitale Bilanzgleichungen in der Modellierung des Brennstoffzellenstapels mit graphischen Schemata der Bilanzierung erklärt. Zu beachten sind die Flussrichtungen in den Widerstandsnetzwerken: im thermischen Netzwerk ist die Richtung von der Anodenseite zur Kathodenseite positiv; im Stofftransportnetzwerk ist der Massenstrom einer Komponente in Richtung Kathodenkatalyseschicht positiv.

Es ist an dieser Stelle zu vermerken, dass viele physikalische Effekte in beidseitigen Funktionsschichten auftreten und im Wesentlichen identisch sind, d.h. sie haben keine unterschiedlichen Quell- oder Senkenterme. Nur das Indiz der Funktionsschicht ist anders. In solch einem Fall werden die konkreten Bilanzgleichungen nicht extra für die Anodenseite oder Kathodenseite aufgelistet, um den Überblick prägnant zu halten.

(1) Bilanzgleichungen in der Membran

Die Proton-Austausch-Membran wird in zwei Schichten mit jeweils einer thermischen Kapazität und einer zugehörigen thermischen Masse aufgeteilt. Auf diese Weise wird der Gradient des Wassergehalts von der Anodenseite zur Kathodenseite besser aufgelöst.

a.1) Massenbilanz Wasser

Für die anodige Seite gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{w,PEM,a}}{dt} \cdot \frac{V_{PEM}}{2} &= \dot{m}_{dissolved,ACL/PEM} - \dot{m}_{dissolved,PEM} \\ &= (\dot{m}_{diff,ACL/PEM} + \dot{m}_{drag,ACL/PEM}) - (\dot{m}_{diff,PEM} + \dot{m}_{drag,PEM}) \end{aligned} \quad (B.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{w,PEM,c}}{dt} \cdot \frac{V_{PEM}}{2} &= \dot{m}_{dissolved,PEM} + \dot{m}_{dissolved,CCL/PEM} \\ &= (\dot{m}_{diff,CCL/PEM} - \dot{m}_{drag,CCL/PEM}) + (\dot{m}_{diff,PEM} + \dot{m}_{drag,PEM}) \end{aligned} \quad (B.2)$$

a.2) Massenbilanz Gase

Für alle Gaskomponenten, die durch die Membran durchdiffundieren könnten, lautet:

$$\frac{dc_{i,PEM,a}}{dt} \cdot \frac{V_{PEM}}{2} \cdot \varepsilon_{PEM} \cdot M_i = \dot{m}_{i,ACL/PEM} - \dot{m}_{i,PEM} \quad (B.3)$$

und

$$\frac{dc_{i,PEM,c}}{dt} \cdot \frac{V_{PEM}}{2} \cdot \varepsilon_{PEM} \cdot M_i = \dot{m}_{i,PEM} + \dot{m}_{i,PEM/CCL} \quad (B.4)$$

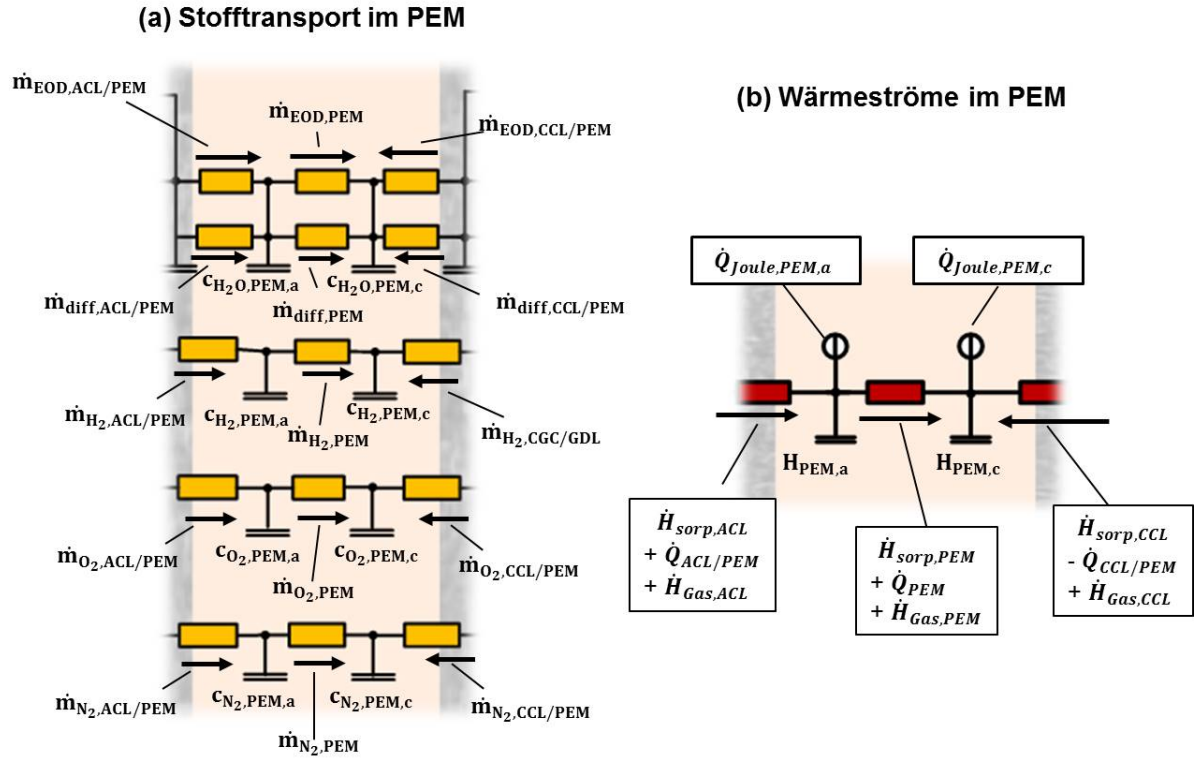


Abbildung B.1: Stofftransport und Wärmeströme in der Membran

b) Energiebilanz PEM Schicht

In der Membranschicht ist der Phasenwechsel von der Gasphase in die Flüssigphase bzw. gelöste Form des Wassers ausgeschlossen. Die Gasphase, das gelöste Wasser und die Festkörperanteile der Membran werden als eine isotherme Einheit betrachtet:

$$\begin{aligned} \frac{dH_{PEM,a}}{dt} = & \dot{Q}_{ACL/PEM} - \dot{Q}_{PEM} + \dot{Q}_{Joule,PEM,a} + \sum_i^{n-1} \dot{H}_{i,ACL/PEM} - \sum_i^{n-1} \dot{H}_{i,PEM} \\ & - \dot{m}_{i,ACL/PEM} \cdot h_{i,PEM} + \dot{m}_{i,PEM} \cdot h_{i,PEM} + \dot{H}_{dissolved,ACL/PEM} - \dot{H}_{dissolved,PEM} \end{aligned} \quad (B.5)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{dH_{PEM,c}}{dt} = & \dot{Q}_{PEM} - \dot{Q}_{CCL/PEM} + \dot{Q}_{Joule,PEM,c} + \sum_i^{n-1} \dot{H}_{i,CCL/PEM} + \sum_i^{n-1} \dot{H}_{i,PEM} \\ & - \dot{m}_{i,ACL/PEM} \cdot h_{i,PEM} + \dot{m}_{i,PEM} \cdot h_{i,PEM} + \dot{H}_{dissolved,CCL/PEM} + \dot{H}_{dissolved,PEM} \end{aligned} \quad (B.6)$$

c) Elektrische & protonische Bilanz

$$\phi_{CCL/PEM} - \phi_{ACL/PEM} = U_{OCV} - \eta_{ohm,PEM a} - \eta_{ohm,PEM c} \quad (B.7)$$

(2) Bilanzgleichungen in der Katalyseschicht

a.1) Massenbilanz Gase außer H₂O

Für die Anodenkatalyseschicht gilt:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{H_2,ACL}}{dt} \cdot M_{H_2} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot V_{ACL} \cdot (1 - s_{ACL}) &= \dot{m}_{H_2,AGDL/CL} - \dot{m}_{H_2,ACL/PEM} - \dot{m}_{H_2,cat,ACL} \\ &\quad - \frac{I_{fc} \cdot M_{H_2}}{2 \cdot F} \end{aligned} \quad (B.8)$$

$$\frac{dc_{N_2,ACL}}{dt} \cdot M_{N_2} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot V_{ACL} \cdot (1 - s_{ACL}) = \dot{m}_{N_2,AGDL/CL} - \dot{m}_{N_2,ACL/PEM} \quad (B.9)$$

$$\frac{dc_{O_2,ACL}}{dt} \cdot M_{O_2} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot V_{ACL} \cdot (1 - s_{ACL}) = \dot{m}_{O_2,AGDL/CL} - \dot{m}_{O_2,ACL/PEM} - \dot{m}_{O_2,cat,ACL} \quad (B.10)$$

Für die Kathodenseite lautet dann

$$\frac{dc_{H_2,CCL}}{dt} \cdot M_{H_2} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot V_{CCL} \cdot (1 - s_{CCL}) = \dot{m}_{H_2,CGDL/CL} - \dot{m}_{H_2,CCL/PEM} - \dot{m}_{H_2,cat,CCL} \quad (B.11)$$

$$\frac{dc_{N_2,CCL}}{dt} \cdot M_{N_2} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot V_{CCL} \cdot (1 - s_{CCL}) = \dot{m}_{N_2,CGDL/CL} - \dot{m}_{N_2,CCL/PEM} \quad (B.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{O_2,CCL}}{dt} \cdot M_{O_2} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot V_{CCL} \cdot (1 - s_{ACL}) &= \dot{m}_{O_2,CGDL/CL} - \dot{m}_{O_2,CCL/PEM} - \dot{m}_{O_2,cat,CCL} \\ &\quad - \frac{I_{fc} \cdot M_{O_2}}{4 \cdot F} \end{aligned} \quad (B.13)$$

a.2) Massenbilanz H₂O Dampf

$$\begin{aligned} V_{CL} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot (1 - s_{CL}) \cdot \frac{dc_{H_2O,v}}{dt} \cdot M_{H_2O} &= \dot{m}_{H_2O,GDL/CL} - (\dot{m}_{absorp,CL} - \dot{m}_{desorp,CL}) \\ &\quad - (\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL}) \end{aligned} \quad (B.14)$$

Die Gleichungsform ist für beide Katalyseschichten identisch.

a.3) Massenbilanz Flüssigwasser Film

$$\frac{dm_{film,CL}}{dt} = \dot{m}_{l,GDL/CL} - \dot{m}_{l,Permeat,CL} + (\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL}) \quad (B.15)$$

Auch hier ist die Gleichungsform für beide Katalyseschichten dieselbe.

a.4) Massenbilanz Wasser im Katalyse Ionomeranteil

$$V_{CL} \cdot (1 - \varepsilon_{CL}) \cdot \varphi_{ion,CL} \cdot \frac{dc_{dissolved,CL}}{dt} \cdot M_{H_2O} \quad (B.16)$$

$$= \dot{m}_{prod} + \dot{m}_{l,Permeat,CL} + (\dot{m}_{absorp,CL} - \dot{m}_{desorp,CL}) \quad (B.17)$$

Die Gleichungsform für beide Katalyseschichten ist identisch.

Diffusionsströme der Gaskomponenten in der Katalyseschicht

Für die beiden Katalyseschichtseiten gilt, z.B. für gasförmiges H₂O:

$$\dot{m}_{H_2O,AGDL/CL} = D_{H_2O,ACL} \cdot \frac{c_{H_2O,AGDL/CL} - c_{H_2O,ACL}}{0.5 \cdot \delta_{ACL}} \cdot M_{H_2O} \cdot A_{MEA} \cdot (1 - s_{ACL}) \quad (B.18)$$

$$\dot{m}_{H_2O,CGDL/CL} = D_{H_2O,CCL} \cdot \frac{c_{H_2O,CGDL/CL} - c_{H_2O,CCL}}{0.5 \cdot \delta_{CCL}} \cdot M_{H_2O} \cdot A_{MEA} \cdot (1 - s_{CCL}) \quad (B.19)$$

b.1) Energiebilanz Gas einschließlich H₂O Dampf

$$\begin{aligned} & V_{CL} \cdot \varepsilon_{CL} \cdot (1 - s_{CL}) \cdot \frac{dT_{g,CL}}{dt} \cdot c_{p,(g,CL)} \cdot \rho_{g,CL} = \\ & \sum_i^n \dot{H}_{GDL/CL} - \sum_i^{n-1} \dot{H}_{CL/PEM} - \sum_i^n (\dot{m}_{i,GDL/CL} \cdot h_{i,CL}) + \sum_i^{n-1} (\dot{m}_{i,CL/PEM} \cdot h_{i,CL}) \\ & + (\dot{m}_{absorp,CL} - \dot{m}_{desorp,CL}) \cdot h_{H_2O,CL} + (\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL}) \cdot h_{H_2O,CL} \\ & - (\dot{Q}_{sorp} + (\dot{m}_{absorp,CL} - \dot{m}_{desorp,CL}) \cdot h_{dissolved}) \\ & - (\dot{Q}_{latent,CL} + (\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL}) \cdot h_{Film,CL}) \\ & - (\dot{Q}_{catalytic,CL} + \dot{m}_{H_2,catalytic} \cdot h_{H_2,CL} + \dot{m}_{O_2,catalytic} \cdot h_{O_2,CL}) \end{aligned} \quad (B.20)$$

Die Gleichung ist für die Anodenseite und die Kathodenseite identisch. Die Terme $\sum_i^n \dot{H}_{GDL/CL}$ und $\sum_i^{n-1} \dot{H}_{CL/PEM}$ sind die Diffusionsmassenströme der Gase, wobei in Richtung CL/PEM der Wasserdampf ausgeschlossen ist. Dieser wird in den Sorptionsprozessen $(\dot{m}_{absorp,CL} - \dot{m}_{desorp,CL})$ und Phasenwechselprozessen $(\dot{m}_{cond,CL} - \dot{m}_{evap,CL})$ eingebunden.

b.2) Energiebilanz Katalyseschicht Festkörper einschließlich Ionomeranteil

In der Kathodenkatalyseschicht gilt:

$$\begin{aligned}
 \frac{dH_{CCL}}{dt} = & \dot{Q}_{CGDL/CL} + \dot{Q}_{CCL/PEM} + \dot{Q}_{Joule,CCL} \\
 & + \dot{H}_{l,CGDL/CL} - \dot{H}_{dissolved,CCL/PEM} \\
 & + \dot{Q}_{prod} + \dot{m}_{prod} \cdot h_{dissolved} \\
 & + \dot{Q}_{latent,CCL} + (\dot{m}_{cond,CCL} - \dot{m}_{evap,CCL}) \cdot h_{Film,CCL} \\
 & + \dot{Q}_{sorp,CCL} + (\dot{m}_{absorp,CCL} - \dot{m}_{desorp,CCL}) \cdot h_{dissolved} \\
 & + \dot{Q}_{catalytic,CCL} + \dot{m}_{H_2O,catalytic,CCL} \cdot h_{dissolved,CCL}
 \end{aligned} \tag{B.21}$$

Für die Anodenkatalyseschicht wird die Reaktionswärme vernachlässigt:

$$\begin{aligned}
 \frac{dH_{ACL}}{dt} = & \dot{Q}_{AGDL/CL} + \dot{Q}_{ACL/PEM} + \dot{Q}_{Joule,ACL} \\
 & + \dot{H}_{l,AGDL/CL} - \dot{H}_{dissolved,ACL/PEM} \\
 & + \dot{Q}_{latent,ACL} + (\dot{m}_{cond,ACL} - \dot{m}_{evap,ACL}) \cdot h_{Film,ACL} \\
 & + \dot{Q}_{sorp,ACL} + (\dot{m}_{absorp,ACL} - \dot{m}_{desorp,ACL}) \cdot h_{dissolved} \\
 & + \dot{Q}_{catalytic,ACL} + \dot{m}_{H_2O,catalytic,ACL} \cdot h_{dissolved,ACL}
 \end{aligned} \tag{B.22}$$

Einfluss von flüssigem Wasser auf die Wärmeleitfähigkeit

Angelehnt an die Studie von [Abid 2012] über die Wärmeleitung in feuchten Sandkörnern wird hier der Einfluss des flüssigen bzw. festen Wassers auf die effektive konduktive Wärmeleitfähigkeit der porösen Medien mitberücksichtigt:

$$\lambda_{CL,eff} = \begin{cases} \lambda_{CL} + \varepsilon_{CL} \cdot (s_{l,CL} + s_{ice,CL}) \cdot \frac{(s_{l,CL} + s_{ice,CL}) \cdot (\lambda_{l,H_2O} + \lambda_{ice})}{s_{l,CL} \cdot \lambda_{l,H_2O} + s_{ice,CL} \cdot \lambda_{ice}}, & ((s_{l,CL} + s_{ice,CL}) > 0) \\ \lambda_{CL}, & ((s_{l,CL} + s_{ice,CL}) = 0) \end{cases} \tag{B.23}$$

Die konduktive Wärmeleitung in den beiden Katalyseschichten lassen sich wie folgt formulieren:

$$\dot{Q}_{ACL/PEM} = (T_{ACL} - T_{ACL/PEM}) \cdot A_{MEA} \cdot \frac{\lambda_{ACL,eff}}{0.5 \cdot \delta_{CL}} \tag{B.24}$$

$$\dot{Q}_{AGDL/CL} = (T_{AGDL/CL} - T_{ACL}) \cdot A_{MEA} \cdot \frac{\lambda_{ACL,eff}}{0.5 \cdot \delta_{CL}} \tag{B.25}$$

$$\dot{Q}_{CCL/PEM} = (T_{CCL/PEM} - T_{CCL}) \cdot A_{MEA} \cdot \frac{\lambda_{CCL,eff}}{0.5 \cdot \delta_{CL}} \tag{B.26}$$

$$\dot{Q}_{CGDL/CL} = (T_{CCL} - T_{CGDL/CL}) \cdot A_{MEA} \cdot \frac{\lambda_{CCL,eff}}{0.5 \cdot \delta_{CL}} \tag{B.27}$$

c) Elektrische Bilanz in der Katalyseschicht

$$\phi_{AGDL/CL} - \phi_{ACL/PEM} = \eta_{ohm,ACL} - \eta_{act,ACL} \quad (B.28)$$

$$\phi_{ACL/PEM} - \phi_{CGDL/CL} = \eta_{ohm,CCL} - \eta_{act,CCL} \quad (B.29)$$

$$\eta_{ohm,ACL} = R_{pr,ACL} \cdot i_{fc} \cdot A_{MEA} \quad (B.30)$$

$$\eta_{ohm,CCL} = R_{pr,CCL} \cdot i_{fc} \cdot A_{MEA} \quad (B.31)$$

$$\dot{Q}_{Joule,ACL} = \eta_{ohm,ACL} \cdot I_{fc} \quad (B.32)$$

$$\dot{Q}_{Joule,CCL} = \eta_{ohm,CCL} \cdot I_{fc} \quad (B.33)$$

Die Bilanzräume für den Stofftransport in den Katalyseschichten und Gasdiffusionsschichten sind in Abb. B.2 gezeichnet.

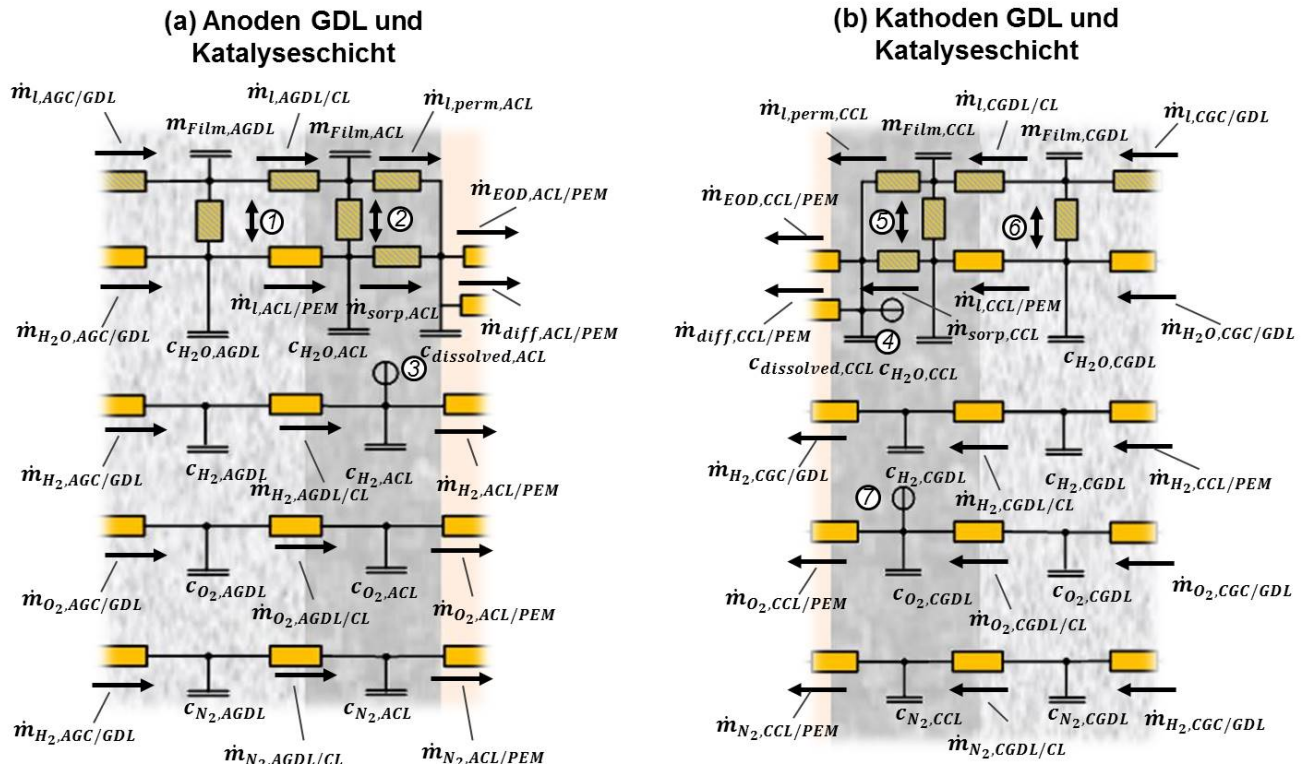


Abbildung B.2: Stofftransport im GDL und Katalyseschicht: a) Anoden Katalyseschicht und GDL, b) Kathoden Katalyseschicht und GDL

(3) Bilanzgleichungen in der Gasdiffusionsschicht

Die Bilanzformen in den Funktionsschichten auf der Anodenseite und der Kathodenseite sind identisch.

a.1) Massenbilanz Gase in der Gasdiffusionsschicht

$$\frac{dc_{i,GDL}}{dt} \cdot M_i \cdot V_{GDL} \cdot \varepsilon_{GDL} \cdot (1 - s_{GDL}) = \dot{m}_{i,GC/GDL} - \dot{m}_{i,GDL/CL} \quad (B.34)$$

worin $c_{i,GDL}$ die Konzentration der entsprechenden nicht-kondensierbaren Gaskomponente im Kontrollvolumen der Gasdiffusionsschicht ist.

a.2) Massenbilanz H₂O in der Gasdiffusionsschicht

$$\frac{dc_{H_2O,GDL}}{dt} \cdot M_{H_2O} \cdot V_{GDL} \cdot \varepsilon_{GDL} \cdot (1 - s_{GDL}) = \dot{m}_{H_2O,GC/GDL} - \dot{m}_{H_2O,GDL/CL} \quad (B.35)$$

Diffusionströme der Gaskomponenten in der Gasdiffusionsschicht

Ähnlich wie die Diffusionströme in der Katalyseschicht werden die Diffusionströme in der Gasdiffusionsschicht mit dem ersten Fickschen-Gesetz beschrieben. Z.B. für das gasförmige H₂O:

$$\dot{m}_{H_2,AGC/GDL} = D_{H_2,AGDL} \cdot \frac{c_{H_2,AGC/GDL} - c_{H_2,AGDL}}{0.5 \cdot \delta_{AGDL}} \cdot M_{H_2} \quad (B.36)$$

$$\dot{m}_{H_2O,CGC/GDL} = D_{H_2O,CGDL} \cdot \frac{c_{H_2O,CGC/GDL} - c_{H_2O,CGDL}}{0.5 \cdot \delta_{CGDL}} \cdot M_{H_2O} \quad (B.37)$$

$$\dot{m}_{H_2O,AGDL/CL} = -D_{H_2O,AGDL} \cdot \frac{c_{H_2O,AGDL/CL} - c_{H_2O,AGDL}}{0.5 \cdot \delta_{AGDL}} \cdot M_{H_2O} \quad (B.38)$$

$$\dot{m}_{H_2O,CGDL/CL} = -D_{H_2O,CGDL} \cdot \frac{c_{H_2O,CGDL/CL} - c_{H_2O,CGDL}}{0.5 \cdot \delta_{CGDL}} \cdot M_{H_2O} \quad (B.39)$$

b.1) Energiebilanz Gasphase in der Gasdiffusionsschicht

$$\begin{aligned} & V_{GDL} \cdot \varepsilon_{GDL} \cdot \frac{dT_{g,GDL}}{dt} \cdot (1 - s_{GDL}) \cdot \rho_{GDL} \cdot c_{p,GDL} = \\ & \sum \dot{H}_{i,GC/GDL} - \sum \dot{H}_{i,GDL/CL} - \sum (\dot{m}_{i,GC/GDL} \cdot h_{i,GDL}) + \sum (\dot{m}_{i,GDL/CL} \cdot h_{i,GDL}) \\ & - (\dot{m}_{cond,GDL} - \dot{m}_{evap,GDL}) \cdot h_{H_2O,GDL} - \dot{Q}_{MoistAir,GDL} - h_{Film} \cdot (\dot{m}_{cond,GDL} - \dot{m}_{evap,GDL}) \end{aligned} \quad (B.40)$$

Für die Anodenseite und die Kathodenseite ist die obige Gleichung identisch.

b.2) Energiebilanz Festkörper in der Gasdiffusionsschicht

Für den Festkörper der Gasdiffusionsschicht gilt ähnlich wie bei dem Festkörper der Katalyseschicht:

$$\begin{aligned} \frac{dH_{GDL}}{dt} = & \dot{Q}_{GDLext} - \dot{Q}_{GDL/CL} + \dot{Q}_{Joule,GDL} + \dot{H}_{l,GC/GDL} - \dot{H}_{l,GDL/GC} \\ & + \dot{Q}_{MoistAir,GDL} + (\dot{m}_{cond,GDL} - \dot{m}_{evap,GDL}) \cdot h_{Film,GDL} \end{aligned} \quad (B.41)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{MoistAir,GDL} = & \dot{Q}_{sens,GDL} + \dot{Q}_{latent,GDL} \\ = & \alpha A_{GDL} \cdot (T_{Gas,GDL} - T_{GDL}) + (\dot{m}_{cond,GDL} - \dot{m}_{evap,GDL}) \cdot \Delta h_{v,GDL} \end{aligned} \quad (B.42)$$

$$\begin{aligned} \alpha A_{GDL} \cdot (T_{Gas,GDL} - T_{GDL}) = & \\ (V_{GDL} \cdot \gamma_{GDL}) \cdot (\rho_{g,GDL} c_{p,g,GDL} \cdot Le^{0.33}) \cdot (T_{Gas,GDL} - T_{GDL}) \end{aligned} \quad (B.43)$$

Für die Anodenseite und die Kathodenseite sind die Gleichungen identisch.

Konduktive Wärmeströme in der Gasdiffusionsschicht

Die Wärmeströme und Enthalpieströme in der Gasdiffusionsschicht sind in Abb. B.3 dargestellt. Die konduktiven Wärmeströme in den anodigen Gasdiffusionsschichten $\dot{Q}_{AGDL/Ext}$ und $\dot{Q}_{AGDL/CL}$ sind wie folgend definiert:

$$\dot{Q}_{AGDL/Ext} = (T_{AGC/GDL} - T_{AGDL}) \cdot \frac{\lambda_{eff,AGDL} \cdot A_{MEA}}{0.5 \cdot \delta_{GDL}} \quad (B.44)$$

$$\dot{Q}_{AGDL/CL} = \frac{(T_{AGDL} - T_{AGDL/CL})}{\frac{0.5 \cdot \delta_{GDL}}{\lambda_{eff,AGDL} \cdot A_{MEA}} + R_{th,AGDL/CL}} \quad (B.45)$$

$R_{th,AGDL/CL}$ ist der thermische Kontaktwiderstand zwischen der anodigen Gasdiffusionsschicht und Katalyseschicht. $\dot{Q}_{AGDL/Ext}$ ist der Nettowärmestrom zwischen Anodengaskanal und Anoden-Gasdiffusionsschicht.

In der kathodischen Gasdiffusionsschicht gilt:

$$\dot{Q}_{CGDL/Ext} = (T_{CGDL} - T_{CGC/GDL}) \cdot \frac{\lambda_{eff,CGDL} \cdot A_{MEA}}{0.5 \cdot \delta_{GDL}} \quad (B.46)$$

$$\dot{Q}_{CGDL/CL} = \frac{(T_{CGDL/CL} - T_{CGDL})}{\frac{0.5 \cdot \delta_{GDL}}{\lambda_{eff,CGDL} \cdot A_{MEA}} + R_{th,CGDL/CL}} \quad (B.47)$$

Analog wie in der Katalyseschicht sind die effektiven Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{eff,AGDL}$ und $\lambda_{eff,CGDL}$ in der Gasdiffusionsschicht jeweils von den Sättigungsfaktoren $s_{ice,AGDL}$, $s_{l,AGDL}$ sowie $s_{ice,CGDL}$ und $s_{l,CGDL}$ abhängig.

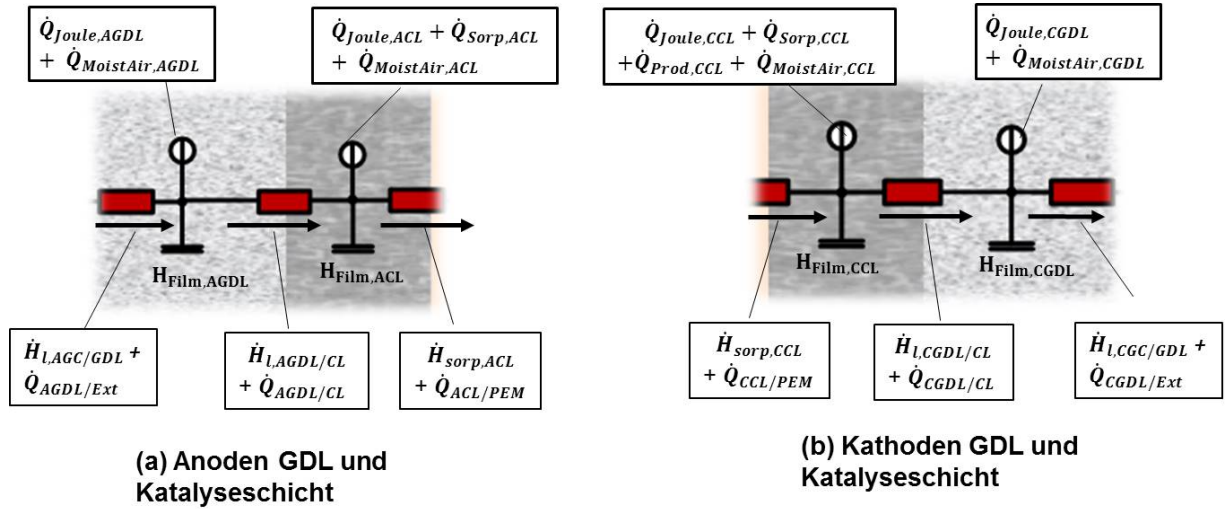


Abbildung B.3: Wärmetransport in den Bilanzräumen Anoden und Kathoden poröse Schichten

c) Elektrische Bilanz in der Gasdiffusionsschicht

$$\phi_{AGC/GDL} - \phi_{AGDL/CL} = R_{el,AGDL} \cdot I_{fc} \quad (B.48)$$

$$\phi_{CGDL/CL} - \phi_{CGC/GDL} = R_{el,CGDL} \cdot I_{fc} \quad (B.49)$$

$$\dot{Q}_{Joule,AGDL} = I_{fc}^2 \cdot R_{el,AGDL} \quad (B.50)$$

$$\dot{Q}_{Joule,CGDL} = I_{fc}^2 \cdot R_{el,CGDL} \quad (B.51)$$

Der elektrische Widerstand $R_{el,AGDL}$ bzw. $R_{el,CGDL}$ hängt von der Konduktivität des Materials und dem Kontaktwiderstand zwischen der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatte ab:

$$R_{el,AGDL} = \frac{R_{el,m^2,AGDL}}{A_{MEA}} \cdot \Psi_{el,AGDL} + \frac{R_{el,m^2,AGDL/CL}}{A_{MEA}} \quad (B.52)$$

$$R_{el,CGDL} = \frac{R_{el,m^2,CGDL}}{A_{MEA}} \cdot \Psi_{el,CGDL} + \frac{R_{el,m^2,CGDL/CL}}{A_{MEA}} \quad (B.53)$$

$\Psi_{el,AGDL}$ und $\Psi_{el,CGDL}$ sind Formfaktoren für die effektive Weglänge des elektrischen Stroms von der Gasdiffusionsschicht/Gaskanal Grenzfläche zur Katalyseschicht. Die effektive Weglänge zeigt den Einfluss des Überdeckungsverhältnisses zwischen dem Steg der Bipolarplatte und der Kanalfäche der Bipolarplatte auf die Stoffübertragung und den elektrischen Widerstand: betrachtet man den Flächenkontaktanteil zwischen der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatte, wie in Abb. B.4 dargestellt, wird ersichtlich, dass die Kontaktfläche für den Stofftransport wesentlich kleiner ist als die gesamte Kontaktfläche zwischen der

Gasdiffusionsschicht und der Katalyseschicht. Dies verursacht einen längeren Stoffübertragungs- und Elektronentransportweg als die nominale Gasdiffusionsschicht dick ist. $\Psi_{el,AGDL}$ und $\Psi_{el,CGDL}$ stellen diesen verlängerten Weg dar. Die Berechnung dieses Faktors wird im Anhang C detailliert erklärt.

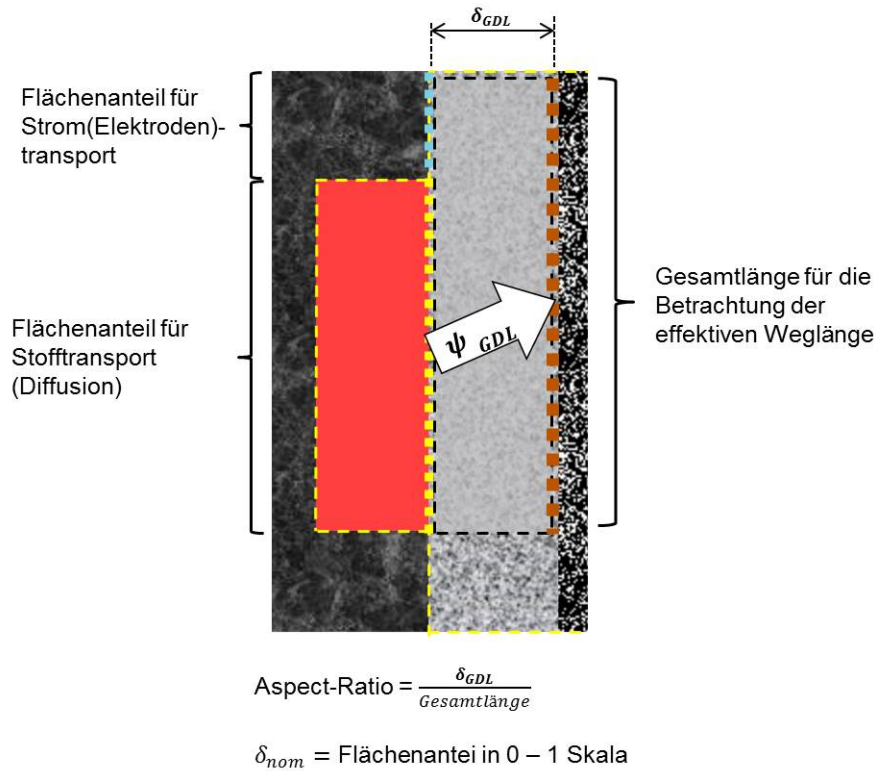


Abbildung B.4: Die Problematik der effektiven Weglänge. Schematische Darstellung Beispiel für Anodengaskanal und anodige GDL

(4) Bilanzgleichungen im Gaskanal

Für den Anodengaskanal und den Kathodengaskanal sind die Bilanzen im Wesentlichen identisch, aber die Richtung der Wärmeströme muss separat behandelt werden.

a.1) Massenbilanz Gasphase Gaskanal

Die allgemeine Form der dynamischen Massenbilanz für die Gasphase im Gaskanal lautet:

$$V_{GC} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} - \dot{m}_{GC/GDL} + (\dot{m}_{Purge} + \dot{m}_{phaseChange}) \quad (B.54)$$

wobei der Term $\frac{d\rho}{dt}$ die zeitliche Änderung der Dichte des Gasgemisch ist. $\dot{m}_{GC/GDL}$ ist die Summe der konvektiven Massenströme, die vom Gaskanal in Richtung Gasdiffusionsschicht fließen. $(\dot{m}_{Purge} + \dot{m}_{phaseCh})$ ist der Massenstrom vom Wasserfilm in die Gasphase. Da in einem Gasgemisch mehrere Komponenten enthalten sind, muss für die einzelnen Komponenten jeweils eine Stoffbilanzierung erstellt werden. Für ein ideales Gasgemisch gilt $\rho_i = \rho_g \cdot \xi_i$:

$$m_{g,GC} \cdot \frac{d\xi_i}{dt} = \dot{m}_{in} \cdot (\xi_{i,in} - \xi_i) - \dot{m}_{out} \cdot (\xi_{i,out} - \xi_i) - \dot{m}_{i,GC/GDL} + \dot{m}_{GC/GDL} \cdot \xi_i \quad (B.55)$$

Für ein Gasgemisch aus n Anzahl Stoffkomponenten muss $n - 1$ mal eine solche Gleichung berechnet werden (für die nicht kondensierbaren Komponenten H_2 , O_2 und N_2), wobei ξ_i der Massenanteil der Komponente i im Gasgemisch ist.

a.2) Massenbilanz Filmoberfläche im Gaskanal

Die Ansammlung von Flüssigwasser an der Oberfläche der Bipolarplatte lässt sich durch die dynamische Massenbilanz des Wasserfilms beschreiben:

$$\frac{m_{Film,GC}}{dt} = -\dot{m}_{Purge} - \dot{m}_{PhaseChange} - \dot{m}_{l,GC/GDL} \quad (B.56)$$

Für die anodige und kathodige Seite ist diese Form gültig. Der durch den Wasserfilm besetzte Volumenanteil im Gaskanal ist

$$s_{GC} = \frac{m_{Film,GC}}{\rho_{Film} \cdot V_{GC}} \quad (B.57)$$

$$s_{l,GC} = \frac{m_{Film,GC} \cdot x_{GC}}{\rho_{Film} \cdot V_{GC}} \quad (B.58)$$

b.1) Energiebilanz Zweiphasenströmung des Gas-Flüssigkeit-Gemisches

Die Energiebilanz eines Fluides im Kontrollraum ist nach [Köhler 2010a]

$$\frac{dU_g}{dt} = \dot{m}_{in} \cdot h_{in} - \dot{m}_{out} \cdot h_{out} + \sum (\dot{m}_{i,GC/GDL} \cdot h_{i,GC/GDL}) + \dot{Q}_{GC} - p \cdot \frac{dV}{dt} \quad (B.59)$$

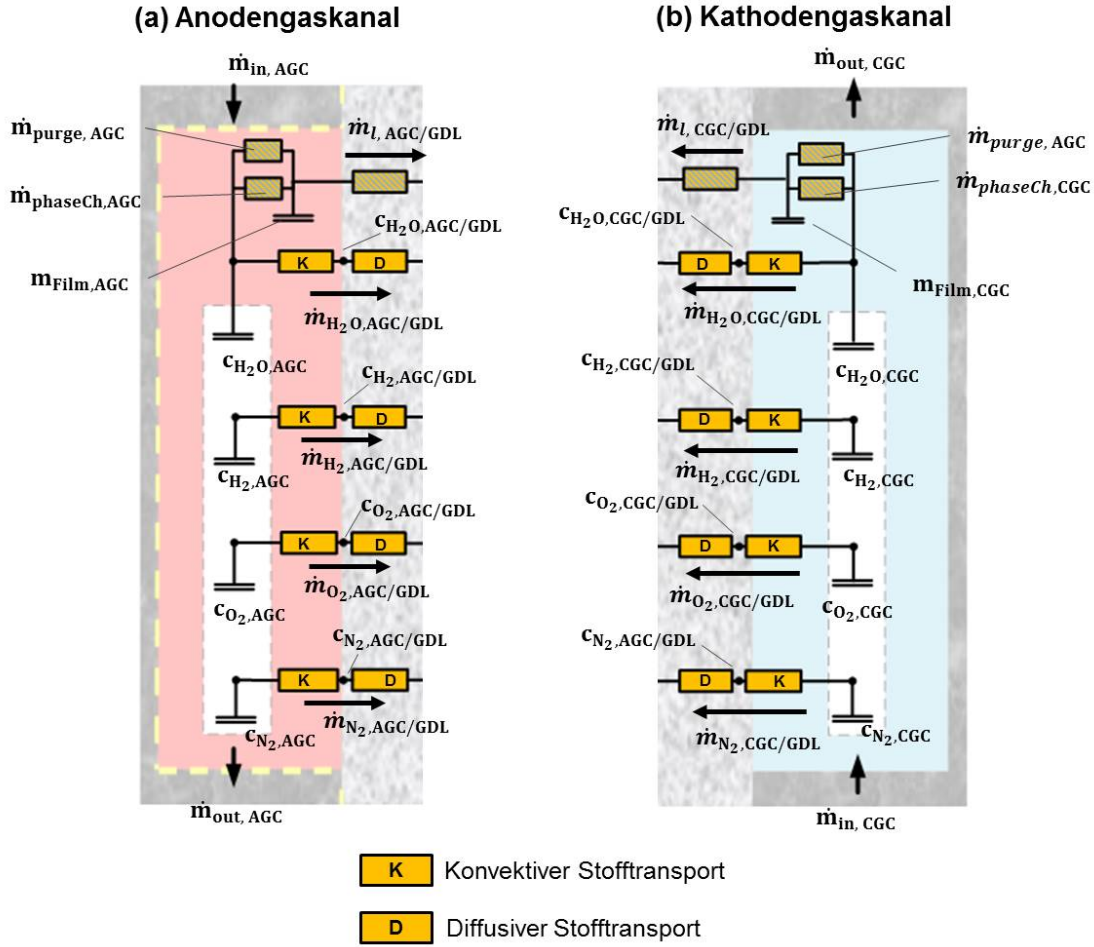


Abbildung B.5: Abschnitt des Stofftransport-Netzwerks im Anoden- und Kathodengaskanal

Mit $H = U + pV$ und durch Einsetzen der dynamischen Massenbilanz ergibt sich:

$$m_g \cdot \frac{dh_g}{dt} = \dot{m}_{in} \cdot (h_{in} - h_g) - \dot{m}_{out} \cdot (h_{out} - h_g) - \dot{m}_{GC/GDL} \cdot h_g + \sum (\dot{m}_{i,GC/GDL} \cdot h_{i,GC/GDL}) + \dot{Q}_{GC} - V_{GC} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (B.60)$$

Hier ist $\sum (\dot{m}_{i,GC/GDL} \cdot h_{i,GC/GDL})$ die Summe der konvektiven Enthalpieströme von H_2 , N_2 , O_2 und H_2O Dampf:

$$\dot{m}_{i,GC/GDL} \cdot h_{i,GC/GDL} = \dot{H}_{i,GC/GDL} \quad (B.61)$$

Für beide Seiten sind die Bilanzen im Wesentlichen identisch, sie unterscheiden sich nur in der veränderten Richtung der konvektiven und konduktiven Wärmeströme. Konkret gilt für die

Anodenseite:

$$\begin{aligned}
 m_{g,AGC} \cdot \frac{dh_{AGC}}{dt} = & \dot{m}_{in,AGC} \cdot (h_{in,AGC} - h_{AGC}) - \dot{m}_{out,AGC} \cdot (h_{out,AGC} - h_{AGC}) - \dot{m}_{AGC/GDL} \cdot h_{AGC} \\
 & + \sum (\dot{m}_{i,AGC/GDL} \cdot h_{i,AGC/GDL}) + V_{AGC} \cdot \frac{dp_{AGC}}{dt} + (-\dot{Q}_{AGC/GDL}) \\
 & - \dot{Q}_{MoistAir,AGC} + h_{Film,AGC} \cdot (\dot{m}_{Purge,AGC} + \dot{m}_{phaseChange,AGC}) \quad (B.62)
 \end{aligned}$$

Auf der Kathodenseite gilt:

$$\begin{aligned}
 m_{g,CGC} \cdot \frac{dh_{CGC}}{dt} = & \dot{m}_{in,CGC} \cdot (h_{in,CGC} - h_{CGC}) - \dot{m}_{out,CGC} \cdot (h_{out,CGC} - h_{CGC}) - \dot{m}_{CGC/GDL} \cdot h_{CGC} \\
 & + \sum (\dot{m}_{i,CGC/GDL} \cdot h_{i,CGC/GDL}) + V_{CGC} \cdot \frac{dp_{CGC}}{dt} + \dot{Q}_{CGC/GDL} \\
 & - \dot{Q}_{MoistAir,CGC} + h_{Film,CGC} \cdot (\dot{m}_{Purge,CGC} + \dot{m}_{phaseChange,CGC}) \quad (B.63)
 \end{aligned}$$

h_{AGC} und h_{CGC} sind die lokalen spezifischen Enthalpien der Gasphase (ohne flüssige Tropfen). $h_{in,AGC}$, $h_{out,AGC}$, $h_{in,CGC}$ und $h_{out,CGC}$ sind die konvektiven Schlupf-Enthalpien der jeweiligen Zweiphasenströmung (siehe dazu Kapitel 2.3.4).

Konvektive Wärme- und Stoffübergangsübergangskoeffizienten

Die Strömung in den Gaskanälen ist laminar, daher kann für die Minikanäle unter Berücksichtigung des effektiven hydraulischen Durchmessers die Nusseltzahl nach Gnielinski - Dittus - Boelter ermittelt werden ([Köhler 2010b]):

$$Nu = \begin{cases} 3.66, & (Re < 2300) \\ \frac{(Re-1000) \cdot Pr}{8 \cdot (0.79 \cdot \ln Re - 1.64)^2} / \left(1 + 12.7 \sqrt{\frac{1}{8 \cdot (0.79 \cdot \ln Re - 1.64)^2}} \cdot (Pr^{0.66} - 1) \right), & (2300 < Re < 10^5) \\ 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.33}, & (Re > 10^5) \end{cases} \quad (B.64)$$

Analog zur konvektiven Wärmeübertragung gibt es eine konvektive Stoffübertragung aufgrund von Konzentrationsdifferenz zwischen der Hauptströmung der Gase im Gaskanal und der Diffusion an der Gasdiffusionsschichtgrenze. Die Stoffübertragung kann durch die Sherwoodzahl Sh bestimmt werden ([Köhler 2010b]):

$$Sh = \beta \frac{D}{d} \quad (B.65)$$

$$Sh = \begin{cases} 3.66, & (Re < 2300) \\ \frac{(Re-1000) \cdot Sc}{8 \cdot (0.79 \cdot \ln Re - 1.64)^2} / \left(1 + 12.7 \sqrt{\frac{1}{8 \cdot (0.79 \cdot \ln Re - 1.64)^2}} \cdot (Sc^{0.66} - 1) \right), & (2300 < Re < 10^5) \\ 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Sc^{0.33}, & (Re > 10^5) \end{cases} \quad (B.66)$$

b.2) Energiebilanz Bipolarplatte und Wasserfilm (Anodenseite)

$$\frac{dH_{AGC}}{dt} = \dot{Q}_{Unit,an} + (-\dot{Q}_{AGDL/BPP}) - \dot{H}_{l,AGC/GDL} + \dot{Q}_{MoistAir,AGC} - h_{Film,AGC} \cdot (\dot{m}_{Purge,AGC} + \dot{m}_{phaseChange,AGC}) \quad (B.67)$$

wobei $\dot{H}_{l,AGC/GDL}$ der Enthalpiestrom des Kapillarstroms des Flüssigwassers aus der Gasdiffusionsschicht ist. Die Wärmeströme in Abb. B.6 werden wie folgt definiert:

$$\dot{Q}_{AGDL/BPP} = \frac{A_{AGDL/BPP}}{R_{th,AGDL/BPP}} \cdot (T_{Film,AGC} - T_{AGC/BPP}) \quad (B.68)$$

$R_{th,AGDL/BPP}$ ist der Wärmeleitwiderstand aufgrund des Kontaktwiderstands in $[\Omega \cdot m^2]$. Die konvektive Wärmeströme sind:

$$\dot{Q}_{AGC/BPP} = \alpha A_{eff,AGC/BPP} \cdot (T_{Film,AGC} - T_{Gas,AGC}) \quad (B.69)$$

Hier gilt die Annahme $T_{Film,AGC} = T_{AGC/BPP} = T_{Unit,an}$. Der Wärmestrom zwischen der Gasphase und die Oberfläche der Bipolarplatte ist:

$$\dot{Q}_{MoistAir,AGC} = -\dot{Q}_{AGC/BPP} - h_{Film,AGC} \cdot (\dot{m}_{Purge,AGC} + \dot{m}_{phaseChange,AGC}) \quad (B.70)$$

Der andere konvektive Wärmestromanteil $\dot{Q}_{AGC/GDL}$ ist:

$$\dot{Q}_{AGC/GDL} = \alpha A_{eff,AGC/GDL} \cdot (T_{AGC/GDL} - T_{Gas,AGC}) \quad (B.71)$$

Gemeinsam mit dem Wärmestrom $\dot{Q}_{AGDL/BPP}$ bilden sie den Nettowärmestrom aus der anodigen Gasdiffusionsschicht $\dot{Q}_{AGDL/Ext}$:

$$\dot{Q}_{AGDL/BPP} + \dot{Q}_{AGC/GDL} = \dot{Q}_{AGDL/Ext} \quad (B.72)$$

b.3) Energiebilanz Bipolarplatte und Wasserfilm (Kathodenseite)

Analog zur Anodenseite kann für die Kathodenseite formuliert werden:

$$\frac{dH_{CGC}}{dt} = (-\dot{Q}_{BPP/Ext}) + \dot{Q}_{CGDL/BPP} - \dot{H}_{l,CGC/GDL} + \dot{Q}_{MoistAir,CGC} - h_{Film,CGC} \cdot (\dot{m}_{Purge,CGC} + \dot{m}_{phaseChange,CGC}) \quad (B.73)$$

$$\dot{Q}_{CGDL/BPP} = \frac{A_{CGDL/BPP}}{R_{th,CGDL/BPP}} \cdot (T_{CGC/GDL} - T_{Film,CGC}) \quad (B.74)$$

$$\dot{Q}_{CGC/BPP} = \alpha A_{eff,CGC/BPP} \cdot (T_{Gas,CGC} - T_{Film,CGC}) \quad (B.75)$$

Der Wärmestrom aus der Gasphase an die BBP-Oberfläche (bzw. den Flüssigfilm) ist die Kombination aus der sensiblen und der latenten Wärme:

$$\dot{Q}_{MoistAir,CGC} = \dot{Q}_{CGC/BPP} - h_{Film,CGC} \cdot (\dot{m}_{Purge,CGC} + \dot{m}_{phaseChange,CGC}) \quad (B.76)$$

Hier wird ebenfalls die Annahme getroffen, dass $T_{Film,CGC} = T_{CGC/BPP}$.

$$\dot{Q}_{CGC/GDL} = \alpha A_{eff,CGC/GDL} \cdot (T_{CGC/GDL} - T_{Gas,CGC}) \quad (B.77)$$

Der Nettowärmestrom aus der kathodischen Gasdiffusionsschicht $\dot{Q}_{CGDL/Ext}$:

$$\dot{Q}_{CGDL/Ext} = \dot{Q}_{CGDL/BPP} + \dot{Q}_{CGC/GDL} \quad (B.78)$$

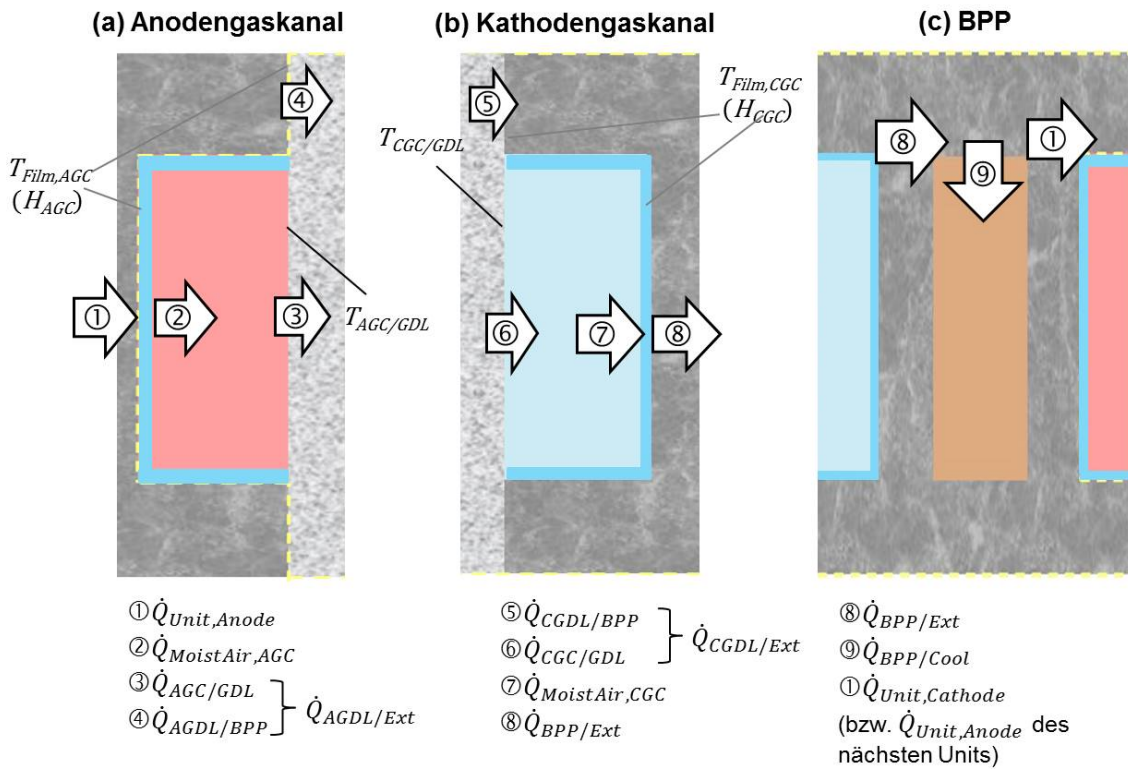


Abbildung B.6: Schema der Wärmeströme zwischen Gaskanal, Gasdiffusionsschicht und Bipolarplatte: a) Anodengaskanal, b) Kathodengaskanal und c) Kühlmittelkanal

c) Impulsbilanz im Gaskanal

Die Berechnung der Impulsbilanz erfolgt zuerst durch die Berechnung des einphasigen Druckverlustes und anschließend durch die Berechnung des Zweiphasenmultiplikators.

c.1) Einphasiger Druckverlust im Gaskanal

Der Druckverlust in der einphasigen Gasströmung kann mithilfe der Darcy-Weisbach-Gleichung für laminare Strömung berechnet werden:

$$\Delta p_{GC} = f_{Darcy} \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{\rho_g \bar{v}_{sg}^2}{2} \quad (B.79)$$

$f_{Darcy} \cdot \frac{L}{D}$ ist auch der Druckverlustkoeffizient. Für rechteckige Minikanäle haben ([London und Shah 1978]) eine empirische Beziehung vorgeschlagen, worin der Reibungsfaktor von der Kanalgeometrie eigenschaft bestimmt wird:

$$f_{Darcy} \cdot Re = 96 \cdot (1 - 1.1355\alpha_{GC} + 1.9467\alpha_{GC}^2 - 1.7012\alpha_{GC}^3 + 0.9564\alpha_{GC}^4 - 0.25374\alpha_{GC}^5) \quad (B.80)$$

Der Term α_{GC} beschreibt das geometrische Verhältnis zwischen Breite zu Tiefe des rechteckigen Kanals. Somit ergibt sich für die Gaskanäle der einphasige Reibungsdruckverlust:

$$\Delta p_{fric,GC} = \dot{m}_{hyd,GC} \cdot \frac{(f_{Darcy} Re)_{GC} \cdot \mu_l \cdot l_{GC}}{2 \cdot A_{hyd,GC} \cdot d_{hyd,GC}^2} \quad (B.81)$$

c.2) Zweiphasiger Druckverlust

Die dynamische Impulsbilanz lautet in vereinfachter Form:

$$\Delta p = \Delta p_{fric} + \left(\frac{d\dot{m}}{dt} \cdot \frac{l_{GC}}{A_{hyd,GC}} \right) \cdot \frac{1}{q_{s,GC}} \quad (B.82)$$

Der gesamte viskose Druckverlust Δp_{fric} besteht nun aus dem einphasigen Druckverlust $\Delta p_{f,g}$, dem Zweiphasenmultiplikator ϕ_g^2 und weiterhin dem immobilen Eisanteil im Kanal, der den hydraulischen Durchmesser reduziert:

$$\Delta p_f = \frac{\Delta p_{f,g} \cdot \phi_g^2}{(1 - s_{ice,GC})^2} \quad (B.83)$$

Bilanzen außerhalb der Reaktionszone

(5) Bipolarplatte und Kühlmittel

Das Kühlmedium fließt durch den zwischen zwei Bipolarplatten eingefügten Kühlkanal und trägt die Abwärme der Brennstoffzelle aus dem Brennstoffzellenstapel hinaus (siehe Abb. B.7). Als

Kühlmedium wird üblicherweise eine mit Antifrostmittel vermischte Flüssigkeit verwendet, wie z.B. Wasser-Glykol-Gemisch.

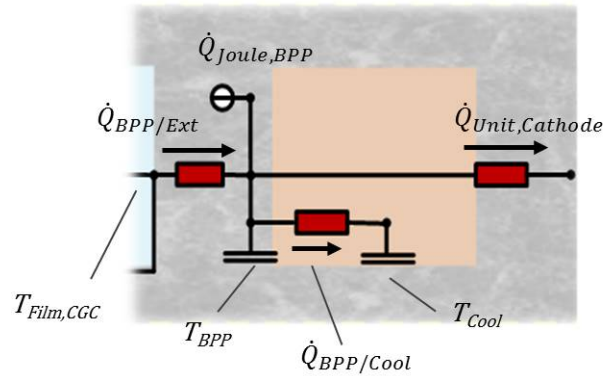


Abbildung B.7: Abschnitt des thermischen Netzwerks in der Bipolarplatte

a) Massenbilanz Kühlmedium in der Bipolarplatte

Das Kühlmedium wird als inkompressibel betrachtet, so dass die Dichteänderung in der Massenbilanz vernachlässigt werden kann. Allerdings wird in der Massenbilanz die nichtlineare Druckabfallsbeziehungen, z.B. nach [Kandlikar et al. 2009], berücksichtigt. Ohne eine gewisse explizite Beschreibung des Druckes in den jeweiligen Kontrollvolumen lässt sich das hydraulische Netzwerk für ein inkompressibles Medium nur sehr schwer lösen. Dies kann erreicht werden, indem dem inkompressiblen Medium eine hydraulische Kapazität zugeschrieben wird, bei der der Druck bei angestauchten Massenströmen in einem temporär ausdehnbaren Kontrollvolumen kurzfristig steigen würde:

$$\dot{m}_{in,cool} - \dot{m}_{out,cool} = \frac{dp_{cool}}{dt} \cdot C_{cool} \quad (B.84)$$

Hier ist C_{cool} die hydraulische Kapazität des Kühlmediums (in $[kg/Pa]$) in einem Kontrollraumabschnitt der Bipolarplatte.

Diese Eigenschaft der hydraulischen Kapazität wird in der strömungsmechanischen Berechnung von hydraulischen Schaltventilen oder Druckflüssigkeitsspeichern berücksichtigt ([Will und Gebhardt 2011]).

b) Impulsbilanz Kühlmedium in der Bipolarplatte

Die Impulsbilanz für das Kühlmedium ist

$$p_{cool,in} - p_{cool,out} = \Delta p_{fric,cool} \quad (B.85)$$

Für den Druckverlust im Kühlkanal wird ebenfalls, wie auch in den Gaskanälen das Hagen-Poiseuille-Laminarströmung und die empirische Reibungsbeziehung nach London-Shah benutzt:

$$\Delta p_{fric,cool} = \dot{m}_{hyd,cool} \cdot \frac{(f_{Darcy} Re) \cdot \mu_l \cdot l_{cool}}{2 \cdot A_{hyd,cool} \cdot d_{hyd,cool}^2} \quad (B.86)$$

c.1) Energiebilanz in der Bipolarplatte

Die Energiebilanz für die Bipolarplatte lautet:

$$\frac{dT_{BPP}}{dt} \cdot m_{BPP} \cdot c_{p,BPP} = \dot{Q}_{Joule,BPP} + \dot{Q}_{Joule,BPP} + \dot{Q}_{BPP/Ext} - \dot{Q}_{BPP/Cool} - \dot{Q}_{Unit,Kath} \quad (B.87)$$

$\dot{Q}_{BPP/Kath}$ ist der Wärmestrom des nächsten parallel liegenden Anodengaskanals (siehe Abb. B.7). Der Wärmestrom $\dot{Q}_{BPP/Ext}$ besteht aus zwei Teilen:

$$\dot{Q}_{BPPext} = \dot{Q}_{CGDL/BPP} + \dot{Q}_{CGC/BPP} \quad (B.88)$$

c.2) Energiebilanz Kühlmittel

Die Energiebilanz für das Kühlmedium lautet:

$$\frac{dT_{Cool}}{dt} \cdot m_{Cool} \cdot c_{p,Cool} = \dot{m}_{in,Cool} \cdot (h_{in,Cool} - h_{Cool}) - \dot{m}_{out,Cool} \cdot (h_{out,Cool} - h_{Cool}) + \dot{Q}_{BPP/Cool} \quad (B.89)$$

$$\dot{Q}_{BPP/Cool} = \alpha A_{cool} \cdot (T_{BPP} - T_{Cool}) \quad (B.90)$$

Hierbei wird der Temperaturunterschied zwischen BPP und dem Rand des Kühlmittels vernachlässigt.

Wärmeströme in der Bipolarplatte

Die Wärme, durch den Kontaktwiderstand zwischen der Bipolarplatte und der Kathoden-Gasdiffusionsschicht entsteht, wird im Endeffekt der Bipolarplatte zugerechnet:

$$\dot{Q}_{Joule,BPP} = I_{fc}^2 \cdot (R_{el,BPP} + \frac{R_{el,CGDL/BPP}}{A_{MEA}}) \quad (B.91)$$

$$\dot{Q}_{BPP/Ext} = (T_{Film,CGC} - T_{BPP}) \cdot A_{MEA} \cdot \frac{\lambda_{BPP}}{0.5 \cdot \delta_{BPP}} \quad (B.92)$$

$$\dot{Q}_{Unit,Ca} = \dot{Q}_{BPP/Ext} = (T_{BPP} - T_{Unit,Ca}) \cdot A_{MEA} \cdot \frac{\lambda_{BPP}}{0.5 \cdot \delta_{BPP}} \quad (B.93)$$

d) Elektrische Bilanz

$$U_{Unit,Ca} = \phi_{CGC/GDL} - I_{fc} \cdot (R_{el,BPP} + \frac{R_{el,CGDL/BPP}}{A_{MEA}}) \quad (B.94)$$

Der elektrische Widerstand der Bipolarplatte hängt von der Dicke der Bipolarplatte und der elektrischen Leitfähigkeit ab:

$$R_{el,BPP} = \varrho_{el,BPP} \cdot \frac{\delta_{el,BPP}}{A_{MEA}} \quad (B.95)$$

wobei $\delta_{el,BPP}$ die effektive Weglänge des Elektronenstromflusses in der Bipolarplatte ist und analog zum Stofftransportphänomen durch Angabe des Aspekt-Ratios und der dimensionslosen Bipolarplattenbreite berechnet wird.

(6) Einlauf- und Auslaufbereich

Im Einlauf- und Auslaufbereich sind die Bilanzen für Bipolarplatte und Kühlmittelkanal gleich, für den Anodengaskanal und den Kathodengaskanal entfallen jedoch die Stoffströme in Richtung der MEA. Das gesamte Abdichtungsmaterial wird mit einer einzigen thermischen Masse und als elektrisch perfekt isoliert betrachtet.

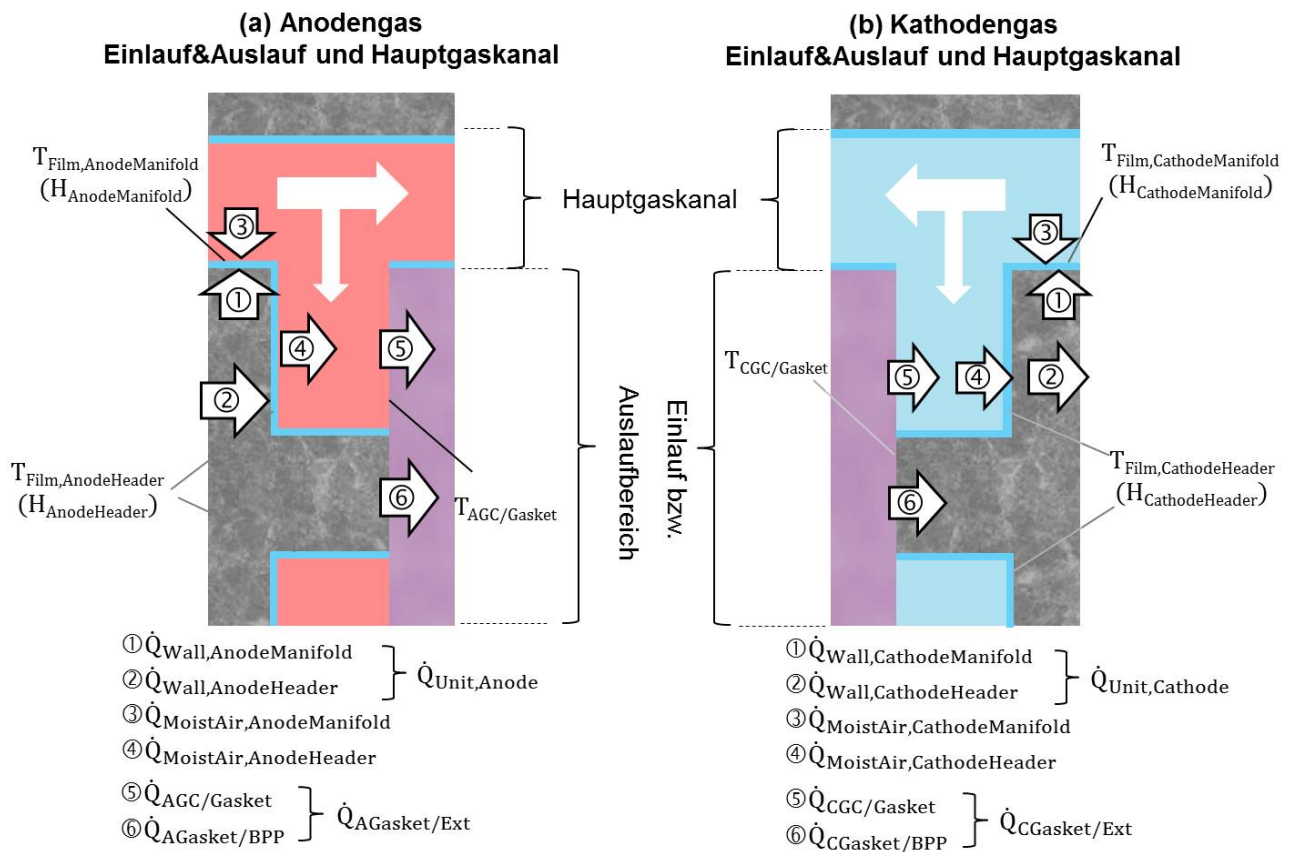


Abbildung B.8: Bilanzraum - Einlauf- und Auslaufbereich der Bipolarplatte

a.1) Massenbilanz Gas Header

Da im Einlauf- und Auslaufbereich keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden, entfallen sämtliche konvektive Massenströme bzw. Kapillarströme. Die Massenbilanz lässt sich somit wie

folgt formulieren:

$$V_{Header} \cdot \frac{dp_{Header}}{dt} = \dot{m}_{in,Header} - \dot{m}_{out,Header} + (\dot{m}_{Purge,Header} + \dot{m}_{phaseChange,Header}) \quad (B.96)$$

Dies ist sowohl für die Anodenseite als auch für die Kathodenseite gültig. Die Bilanz für die Stoffzusammensetzung $\xi_{i,Header}$ lautet:

$$\begin{aligned} m_{g,Header} \cdot \frac{d\xi_{i,Header}}{dt} = & \dot{m}_{in,Header} \cdot (\xi_{i,in,Header} - \xi_{i,Header}) \\ & - \dot{m}_{out} \cdot (\xi_{i,out,Header} - \xi_{i,Header}) - (\dot{m}_{Purge,Header} + \dot{m}_{PhaseChange,Header}) \cdot \xi_{i,Header} \end{aligned} \quad (B.97)$$

a.2) Massenbilanz Wasserfilm im Gaskanal (Header)

Im Header tritt kein Wasser aus porösen Schichten aus, daher vereinfacht sich die Massenbilanz des Wasserfilms im Gaskanal zu zwei Termen auf der rechten Seite:

$$\frac{m_{Film,Header}}{dt} = -\dot{m}_{purge,Header} - \dot{m}_{phaseCh,Header} \quad (B.98)$$

b.1) Energiebilanz Gaskanal (Header)

$$\begin{aligned} m_{Header} \cdot \frac{dh_{Header}}{dt} = & \dot{m}_{in,Header} \cdot (h_{in,Header} - h_{Header}) - \dot{m}_{out,Header} \cdot (h_{out,Header} - h_{Header}) \\ & + \dot{Q}_{Header} + V_{Header} \cdot \frac{dp_{Header}}{dt} + (\dot{m}_{Purge,Header} + \dot{m}_{phaseChange,Header}) \cdot h_{Film,Header} \end{aligned} \quad (B.99)$$

wobei \dot{Q}_{Header} die Summe der konvektiven und latenten Wärmeströme ist. Werden die konkreten Wärmeströme auf der Anodenseite berücksichtigt, dann lautet die Gleichung folgendermaßen:

$$\begin{aligned} m_{AHeader} \cdot \frac{dh_{AHeader}}{dt} = & \dot{m}_{in,AHeader} \cdot (h_{in,AHeader} - h_{AHeader}) - \dot{m}_{out,AHeader} \cdot (h_{out,AHeader} - h_{AHeader}) \\ & + V_{AHeader} \cdot \frac{dp_{AHeader}}{dt} + (\dot{m}_{Purge,AHeader} + \dot{m}_{phaseChange,AHeader}) \cdot h_{Film,AHeader} - \dot{Q}_{AGC/Gasket} \\ & + \dot{Q}_{AGC/BPP,Header} + (\dot{m}_{Purge,AHeader} + \dot{m}_{phaseChange,AHeader}) \cdot \Delta h_{v,AHeader} \end{aligned} \quad (B.100)$$

$$\dot{Q}_{AGC/Gasket} = \alpha A_{AGC/Gasket} \cdot (T_{g,AHeader} - T_{AGC/Gasket}) \quad (B.101)$$

$$\dot{Q}_{AGC/BPP,Header} = \alpha A_{AGC/BPP,Header} \cdot (T_{Film,AHeader} - T_{g,AHeader}) \quad (B.102)$$

$$\begin{aligned} m_{CHeader} \cdot \frac{dh_{CHeader}}{dt} = & \dot{m}_{in,CHeader} \cdot (h_{in,CHeader} - h_{CHeader}) - \dot{m}_{out,CHeader} \cdot (h_{out,CHeader} - h_{CHeader}) \\ & + V_{CHeader} \cdot \frac{dp_{CHeader}}{dt} + (\dot{m}_{Purge,CHeader} + \dot{m}_{phaseChange,CHeader}) \cdot h_{Film,CHeader} + \dot{Q}_{CGC/Gasket} \\ & - \dot{Q}_{CGC/BPP,Header} + (\dot{m}_{Purge,CHeader} + \dot{m}_{phaseChange,CHeader}) \cdot \Delta h_{v,CHeader} \end{aligned} \quad (B.103)$$

$$\dot{Q}_{CGC/Gasket} = \alpha A_{CGC/Gasket} \cdot (T_{CGC/Gasket} - T_{g,CHheader}) \quad (B.104)$$

$$\dot{Q}_{CGC/BPP,Header} = \alpha A_{CGC/BPP,Header} \cdot (T_{g,CHheader} - T_{Film,CHheader}) \quad (B.105)$$

b.2) Energiebilanz Wasserfilm im Gaskanal (Header)

Die konvektive Wärmeübertragung sowie die sensiblen und latenten Wärmeströme in der Einlaufs- und Auslaufzone sind ähnlich wie die konvektive Wärmeübertragung in den Reaktionszone:

$$\begin{aligned} \frac{dH_{Header}}{dt} = & \dot{Q}_{BPP/Header} + \dot{Q}_{Gasket/BPP} \\ & + \dot{Q}_{MoistAir,Header} - (\dot{m}_{purge,Header} + \dot{m}_{phaseCh,Header}) \cdot h_{Film,Header} \end{aligned} \quad (B.106)$$

$$\dot{Q}_{Gasket/BPP} = (T_{GC/Gasket} - T_{Film,Header}) \cdot \frac{l_{Header}}{l_{MEA}} \cdot \frac{R_{th,GDL/BPP}}{A_{MEA}} \quad (B.107)$$

Die Wärmeströme vom Gaskanal in die Abdichtung sind:

$$\dot{Q}_{AGasket/BPP} = (T_{AGC/Gasket} - T_{Film,AHeader}) \cdot \frac{l_{AHeader}}{l_{MEA}} \cdot \frac{R_{th,AGDL/BPP}}{A_{MEA}} \quad (B.108)$$

$$\dot{Q}_{CGasket/BPP} = (T_{CGC/Gasket} - T_{Film,CHheader}) \cdot \frac{l_{CHheader}}{l_{MEA}} \cdot \frac{R_{th,CGDL/BPP}}{A_{MEA}} \quad (B.109)$$

Zusammen mit $\dot{Q}_{GC/Gasket}$ (wie $\dot{Q}_{AGC/Gasket}$ und $\dot{Q}_{CGC/Gasket}$) bilden sie den Netto-Wärmestrom in die Abdichtung:

$$\dot{Q}_{AGasket/Ext} = \dot{Q}_{AGC/Gasket} + \dot{Q}_{AGasket/BPP} \quad (B.110)$$

$$\dot{Q}_{CGasket/Ext} = \dot{Q}_{CGC/Gasket} + \dot{Q}_{CGasket/BPP} \quad (B.111)$$

b.3) Energiebilanz Abdichtungsfläche im Header

Die Wärmeleitungen innerhalb der Abdichtung sind im Vergleich zu der Reaktionszone viel prägnanter:

$$\dot{Q}_{AGasket/Ext} = A_{Gasket} \cdot \frac{\lambda_{Gasket}}{0.5 \cdot \delta_{Gasket}} \cdot (T_{AGC/Gasket} - T_{Gasket}) \quad (B.112)$$

$$\dot{Q}_{CGasket/Ext} = A_{Gasket} \cdot \frac{\lambda_{Gasket}}{0.5 \cdot \delta_{Gasket}} \cdot (T_{Gasket} - T_{CGC/Gasket}) \quad (B.113)$$

$\dot{Q}_{AGasket/Ext}$ und $\dot{Q}_{CGasket/Ext}$ sind jeweils die Wärmeströme aufgrund von Wärmeleitung von der Anodengrenzoberfläche AGC/BPP in die Abdichtungsfläche und anschließend aus der Abdichtungsfläche zur Kathodengrenzoberfläche CGC/BPP . Die Energiebilanz für das

Dichtungsmaterial ist:

$$\frac{dT_{Gasket}}{dt} \cdot m_{Gasket} \cdot c_{p,Gasket} = \dot{Q}_{AGasket,ext} - \dot{Q}_{CGasket,ext} \quad (B.114)$$

c) Druckverlust im Einlauf bzw. Auslaufbereich

Im Einlauf- und Auslaufbereich findet aufgrund einer Einmündung bzw. Zusammenflutung eine Art Wirbelung statt, die zu erhöhten Druckverlusten in den gerade verlaufenden Kanälen führt. [Kandlikar et al. 2009] haben durch Vermessung von Einlauf-Bereichen eine halb-empirische Beziehung für den Druckverlustbeiwert ζ_{Header} erstellt:

$$\zeta_{Header} = Kc + 13.74 \cdot x_{\zeta} + \frac{1.25 + 64 \cdot x_{\zeta} - 13.74 \sqrt{x_{\zeta}}}{1 + \frac{0.00021}{x_{\zeta}^2}} \quad (B.115)$$

$$Kc = 1.376 + 1.134 \cdot 10^{-4} \cdot Re_{Header} + 1.209 \cdot 10^{-7} \cdot Re_{Header}^2 \quad (B.116)$$

$$x_{\zeta} = \frac{l_{Header}}{d_{hyd,Header} \cdot Re_{Header}} \quad (B.117)$$

Sowohl für die Gasströme als auch für das Kühlmittel wird diese empirische Druckverlustbeziehung verwendet. Der hydraulische Massenstrom des Gases ergibt sich durch die Korrelation mit dem Druckverlustbeiwert ζ_{Header} :

$$\dot{m}_{hyd,g,Header} = A_{hyd,Header} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \rho_{gas} \cdot \Delta p_{fric,g,Header}}{\zeta_{Header}}} \quad (B.118)$$

Durch Einbindung eines Zweiphasenmultiplikators kann der Druckverlust für die Zweiphasenströmung berechnet werden.

(7) Hauptgaskanal

a.1) Massenbilanz Gasströmung Hauptgaskanal

Im Vergleich zum Einlauf- und Auslaufbereich erweitert sich die Massenbilanz und Stoffbilanz im Manifoldabschnitt um die Abzweigströmung \dot{m}_{Branch} und die anliegenden Gasgemisch-Zusammensetzung:

$$V_{Manifold} \cdot \frac{d\rho_{Manifold}}{dt} = \dot{m}_{A,Manifold} - \dot{m}_{B,Manifold} \pm \dot{m}_{Branch} + (\dot{m}_{Purge,Manifold} + \dot{m}_{phaseChange,Manifold}) \quad (B.119)$$

$$m_{Manifold} \cdot \frac{d\zeta_{i,Manifold}}{dt} = \dot{m}_A \cdot (\zeta_{i,A} - \zeta_{i,Manifold}) - \dot{m}_B \cdot (\zeta_{i,B} - \zeta_{i,Manifold}) \mp \dot{m}_{Branch} \cdot (\zeta_{i,Branch} - \zeta_{i,Manifold}) + (\dot{m}_{Purge,Manifold} + \dot{m}_{PhaseChange,Manifold}) \cdot \zeta_{i,Manifold} \quad (B.120)$$

Für den ausströmenden Fall steht für \pm ein $-$ und für \mp ein $+$ Vorzeichen, im einströmenden Fall ist das Gegenteil der Fall.

a.2) Massenbilanz Wasserfilm Hauptgaskanal

$$\frac{m_{Film,Manifold}}{dt} = -\dot{m}_{purge,Manifold} - \dot{m}_{phaseCh,Manifold} \quad (B.121)$$

Für den Anodenhauptkanal und den Kathodenhauptkanal ist diese Bilanzgleichung identisch.

a.3) Massenbilanz Kühlmittel Hauptgaskanal

$$\dot{m}_{A,cool} - \dot{m}_{B,cool} \pm \dot{m}_{Branch,cool} = 0 \quad (B.122)$$

b.1) Energiebilanz Gasströme im Hauptgaskanal

Die allgemeine Formulierung für die Energiebilanz der Gaskomponenten ist

$$m_{Manifold} \cdot \frac{dh_{Manifold}}{dt} = \dot{m}_A \cdot (h_A - h_{Manifold}) - \dot{m}_B \cdot (h_B - h_{Manifold}) + V_{Manifold} \cdot \frac{dp_{Manifold}}{dt} + (\dot{m}_{Purge,Manifold} + \dot{m}_{PhaseChange,Manifold}) \cdot h_{Film,Manifold} + \dot{Q}_{MoistAir,Manifold} \quad (B.123)$$

wobei $\dot{Q}_{MoistAir,Manifold}$ die Summe der konvektiven, sensiblen und latenten Wärmeströme darstellt:

$$\dot{Q}_{MoistAir,Manifold} = \alpha A_{Manifold/BPP} \cdot (T_{Film,Manifold} - T_{g,Manifold}) + (\dot{m}_{Purge,Manifold} + \dot{m}_{phaseChange,Manifold}) \cdot \Delta h_{v,Manifold} \quad (B.124)$$

Es wird die Annahme getroffen, dass die Oberflächentemperatur im Hauptgaskanal homogen verteilt ist. Daher gibt es nur eine effektive konvektive Wärmeübertragung zwischen der Gasströmung und der Bipolarplattenoberfläche (siehe den Hauptgaskanalbereich in Abb. B.8).

b.2) Energiebilanz Wasserfilm und Bipolarplattenoberfläche (Hauptgaskanal)

Die allgemeine Energiebilanz für $H_{Manifold}$ lautet auf beiden Seiten:

$$\frac{dH_{Manifold}}{dt} = \dot{Q}_{BPP/Manifold} + \dot{Q}_{MoistAir,Manifold} - (\dot{m}_{Purge,Manifold} + \dot{m}_{PhaseChange,Manifold}) \cdot h_{Film,Manifold} \quad (B.125)$$

$$\dot{Q}_{BPP/Manifold} = (T_{Unit,Cathode} - T_{Film,Manifold}) \cdot \frac{A_{BPP/Manifold} \cdot \lambda_{Gasket}}{0.5 \cdot \delta_{Gasket}} \quad (B.126)$$

Gemeinsam mit $\dot{Q}_{BPP/Header}$ bilden sie die Nettowärmeströme am Manifold-Objekt-Rand:

$$\dot{Q}_{BPP/AnodeManifold} + \dot{Q}_{BPP/CathodeManifold} = \dot{Q}_{Unit,Anode} \quad (B.127)$$

$$\dot{Q}_{BPP/CathodeManifold} + \dot{Q}_{BPP/CathodeManifold} = \dot{Q}_{Unit,CathodeManifold} \quad (\text{B.128})$$

c) Impulsbilanz Hauptgaskanal

Die Impulsbilanz lässt sich durch die Bernoulli-Gleichung unter Berücksichtigung des statischen und dynamischen Drucks herleiten. Unter Vernachlässigung der Gravitationskräfte ist der totale Druck (oder auch Staudruck) auf Seite A eines Manifold-Eingangs $p_{tot,A} = p_A + \frac{\dot{v}_A^2}{2} \cdot \rho_A$, auf der Seite B wäre es $p_{tot,B} = p_B + \frac{\dot{v}_B^2}{2} \cdot \rho_B$.

$$p_{tot,A} - p_{tot,B} = \Delta p_{fric,AB} \quad (\text{B.129})$$

Durch Einsetzen des statischen und dynamischen Drucks erhält man:

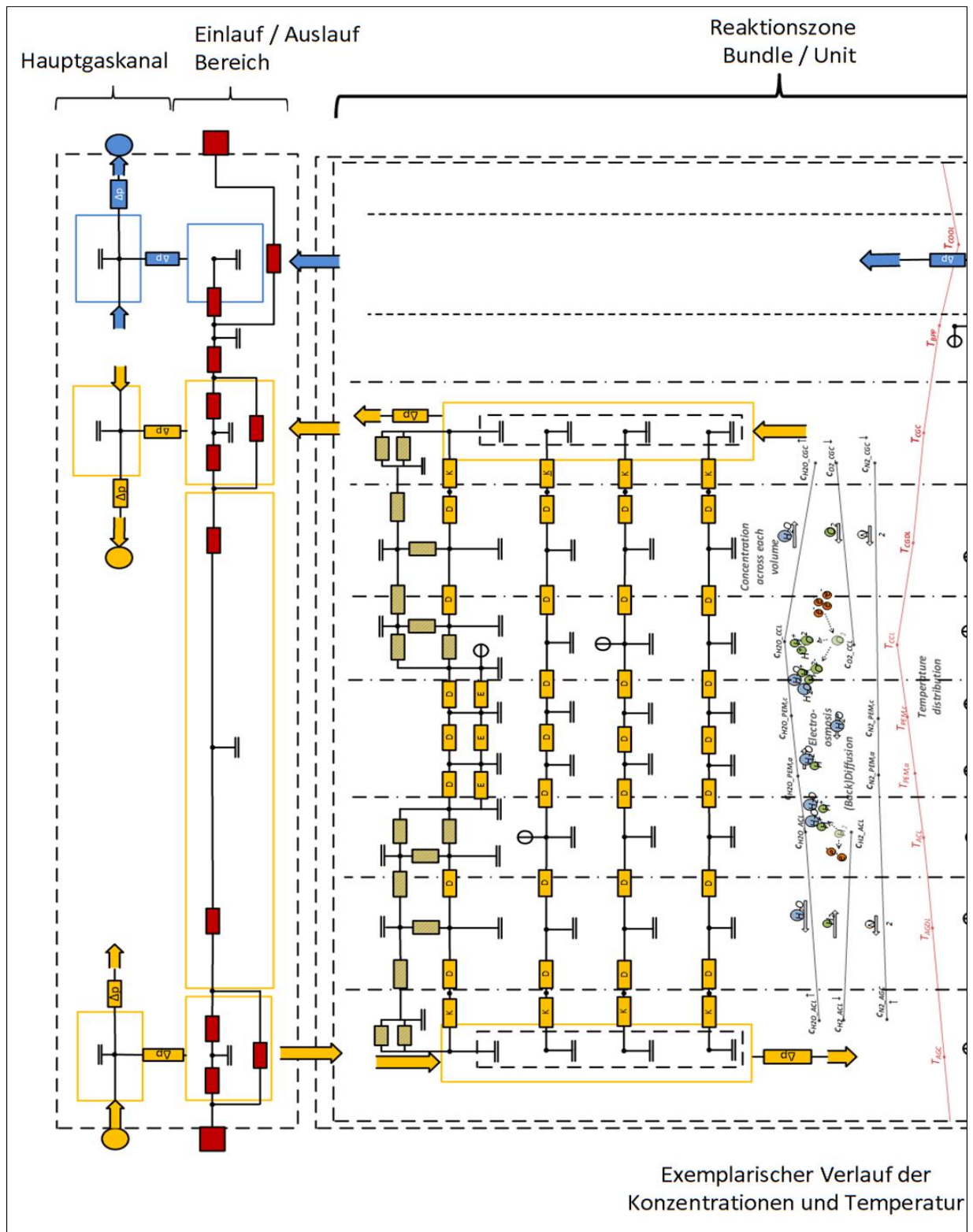
$$(p_A - p_B) = \Delta p_{fric,AB} + \left(\frac{d\dot{m}_{Hyd,Manifold}}{dt} \cdot \frac{l_{Manifold,ch}}{A_{Hyd,Manifold}} \right) - \left(\frac{\dot{v}_A^2}{2} \cdot \rho_A - \frac{\dot{v}_B^2}{2} \cdot \rho_B \right) \quad (\text{B.130})$$

Der Term $\left(\frac{\dot{v}_A^2}{2} \cdot \rho_A - \frac{\dot{v}_B^2}{2} \cdot \rho_B \right)$ ist die Differenz des dynamischen Impulses. $l_{Manifold,ch}$ ist die charakteristische Länge des dynamischen Impulsstroms (im stationären Zustand ist $\frac{d\dot{m}_{Hyd,Manifold}}{dt} = 0$).

Für den Einlaufbereich und Auslaufbereich kann auf ähnlicher Weise die Impulsbilanz formuliert werden. Hier taucht nur die Abzweigströmung im kinetischen Druck auf, weil der Massenstrom \dot{m}_A im Hauptgaskanal im 90° Winkelverhältnis nicht mit Impulskraft auf die Abzweigströmung einwirken kann.

$$\begin{aligned} (p_A - p_{Branch}) &= \Delta p_{fric,Branch} + \left(\frac{d\dot{m}_{Hyd,Branch}}{dt} \cdot \frac{l_{Branch,ch}}{A_{Hyd,Branch}} \right) - \left(0 - \frac{\dot{v}_{Branch}^2}{2} \cdot \rho_{Branch} \right) \\ &= \Delta p_{fric,Branch} + \left(\frac{d\dot{m}_{Hyd,Branch}}{dt} \cdot \frac{l_{Branch,ch}}{A_{Hyd,Branch}} \right) + \frac{\dot{v}_{Branch}^2}{2} \cdot \rho_{Branch} \end{aligned} \quad (\text{B.131})$$

$$(p_{Branch} - p_A) = \Delta p_{fric,Branch} + \left(\frac{d\dot{m}_{Hyd,Branch}}{dt} \cdot \frac{l_{Branch,ch}}{A_{Hyd,Branch}} \right) - \frac{\dot{v}_{Branch}^2}{2} \cdot \rho_{Branch} \quad (\text{B.132})$$



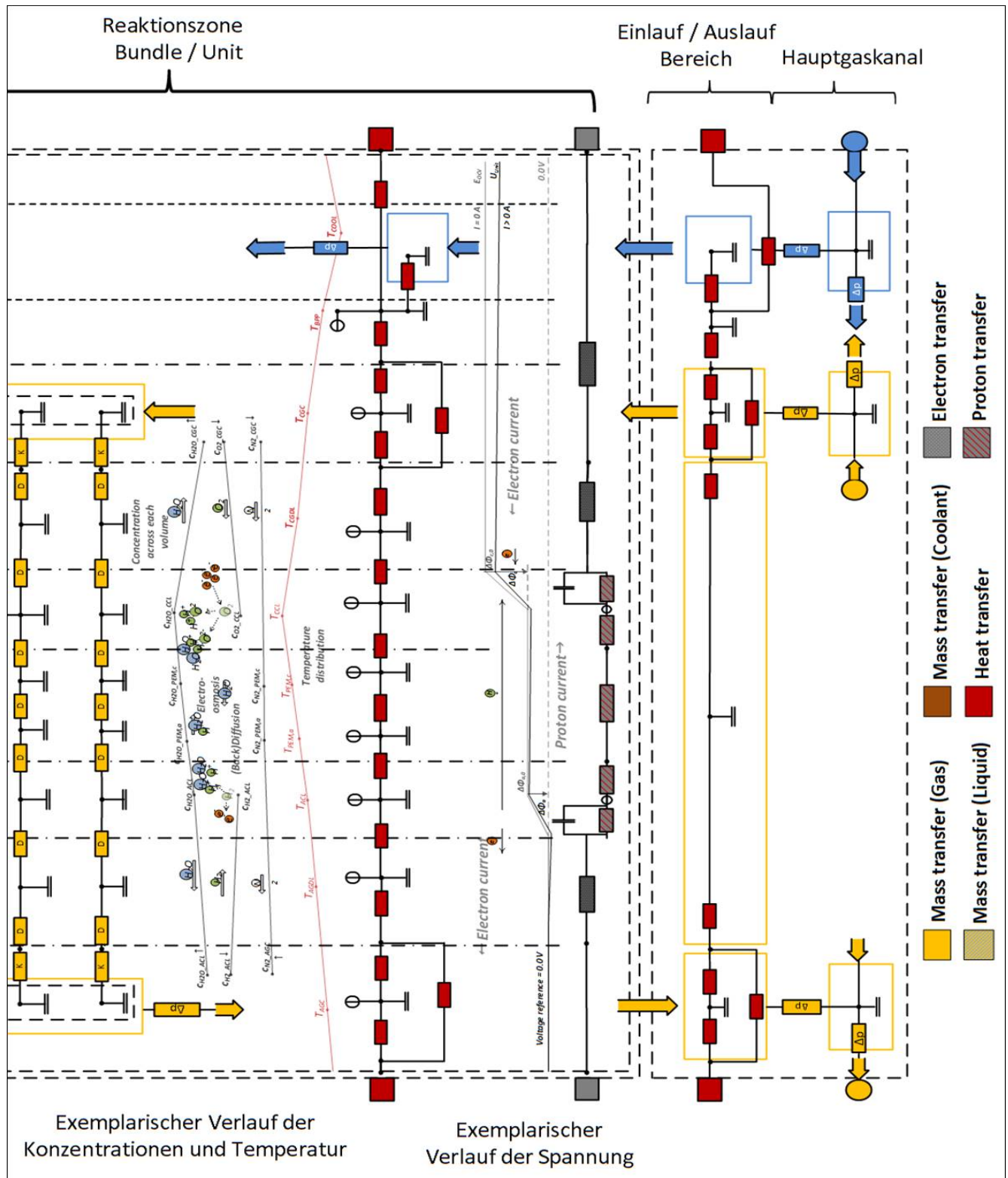


Abbildung B.9: Gesamtes Widerstandsnetzwerk für die Modellierung

Numerische Aspekte

1) Stoffdaten-Modelle

Das Brennstoffzellenmodell benutzt im Prinzip dieselbe Struktur, wie sie in der kommerziell verfügbaren TIL Modelica Bibliothek verwendet wird ([Gräber et al. 2010]). Die Stoffdaten für Wasserdampf und andere Gase sind dem VDI-Wärmeatlas entnommen und durch Stoffdaten-Modelle aus TILMedia interpoliert. Diese Modellstruktur erlaubt somit schnellere Berechnungsgeschwindigkeiten ([Richter 2008]) und Interpolationsmethoden ([Schulze 2013]), die durch Einbindung von dll-Dateien aus der Stoffdatenbibliothek möglich sind. Aus den Stoffdatenobjekten werden die spezifische Wärmekapazität, die Dichte, der Ausdehnungskoeffizient sowie Transportgrößen wie Wärmeleitfähigkeit, kinematische Viskosität und Prandtlzahl bestimmt.

2) Behandlung von Umkehrströmungen

Umkehrströmungen treten in einem thermisch-hydraulischen System öfters auf. Besonders unter transienten Arbeitsbedingungen müssen die Umkehrströmungen numerisch gut abgefangen werden, damit die Lösung in der Impulsbilanz und Massenbilanz stetig korrekt ist. Die Behandlung von Umkehrströmungen von Enthalpieströmen wird anhand von Stream-Variablen durchgeführt, die den nichtlinearen Verlauf von spezifischer Enthalpie numerisch sauber auflösen können. Dies ist insofern notwendig, da Umkehrströmungen bei gleichungsbasierter Modellierung prinzipiell auftauchen können und daher physikalisch behandelt werden müssen. Dafür wurden in die Modelica Sprache numerische Vorgänge wie Stream-Variablen eingebunden. Detaillierte Beschreibungen dieser numerischen Herausforderung sowie die Lösung mittels Modelica sind in [Richter 2008] und [Modelica 2012] zu finden.

3) Dynamische Impulsbilanz

Für die Lösung der Impulsbilanz wird der Finite-Volumen-Ansatz (finite volume method, FVM) angewendet. In diesem Ansatz wird das Strömungsflussfeld nach dem Druck so aufgelöst, dass die thermischen bzw. energetischen Änderungen im finiten Volumen zu einer Steigung oder Senkung des statischen Druckes führen. Mit der mathematischen Beziehung zwischen Druckgradient und hydraulischem Massenstrom lassen sich dann die Gleichungssysteme der Massenbilanz, Energiebilanz und Impulsbilanz gut lösen. Bei der Berechnung von nichtlinearen Druckverlustbeziehungen, z.B. der Beziehung von [Kandlikar et al. 2009] für den Einlauf- und Auslaufbereich, wird der dynamische Impulsterm $\frac{dm}{dt} \cdot \frac{l_{GC}}{A_{hyd,GC}}$ eingeführt. Er dient als Hilfsvariable in der Lösung von nichtlinearen Druckabfallsbeziehungen und wird insbesondere für den Einlauf bzw. Auslauf Verzweigungen oder die Konstant- ζ turbulenten Ströme im Hauptgaskanal verwendet, wo der Massenstromterm $\dot{m}_{hyd,g,GC}$ in quadratischer Form auftaucht.

4) Numerischer Ablauf des Lösungsvorgangs mithilfe der nichtlinearen Hochskalierung

Im Fall einer nichtlinearen Temperaturhochskalierung wird im Bundle ein Ersatznetzwerk mit dem Objektnamen eqvThN einbezogen, das wie folgt den Temperaturgradient über einer Unit

aflöst:

$$T_{Unit,Anode} = eqvThN.T_{Ua,Mid} \quad (B.133)$$

$$T_{Cathode,Bundle} - T_{Anode,Bundle} = eqvThN.\Delta T_{Bundle} \quad (B.134)$$

$$\Delta T_{Bundle} = eqvThN.\Delta T_{Bundle} \quad (B.135)$$

$$\dot{Q}_{Unit,Anode} - \dot{Q}_{Unit,Cathode} = \frac{(\dot{Q}_{Bundle,Anode} - \dot{Q}_{Bundle,Cathode})}{n_{MEA}} \quad (B.136)$$

$$\dot{Q}_{Unit,Anode} = -eqvThN.\dot{Q}_{Ba} \quad (B.137)$$

Der numerische Lösungsvorgang mit dem nichtlinearen Hochskalierungsansatz und dem linearen Hochskalierungsansatz lässt sich anhand von Abb. B.10 erklären. Die lineare Hochskalierung bietet den direkten Weg von dem Einzelbrennstoffzellenabschnitt zurück auf die Stapelebene, während die nichtlineare Hochskalierung den Ersatzabschnitt und die iterativen Rechenschritte in der Unit-Ebene benötigt. Der Vorteil der nichtlinearen Hochskalierung gegenüber der linearen Hochskalierung ist die höhere Genauigkeit bei der Bestimmung des Temperaturverlaufs. Jedoch der wesentliche und nicht zu vernachlässigende Nachteil ist die erhöhte Rechenzeit dieser Methodik, weil in jedem Rechenzeitschritt das Bundle-Objekt warten muss, bis das Ersatznetzwerk-Objekt *eqvThN* konvergiert ist. Für einen Stapel mit mehr als hundert Einzelbrennstoffzellen führt diese Tatsache zu sehr langen Rechenzeiten. Ein 50-Zellen-Stapelmodell mit 5-facher Along-the-stack Diskretisierung braucht bei einer linearen Hochskalierung ca. 10 Minuten für die Berechnung eines Betriebspunktes, mit einer nichtlinearen Hochskalierung dauert es hingegen fast 45 Minuten.

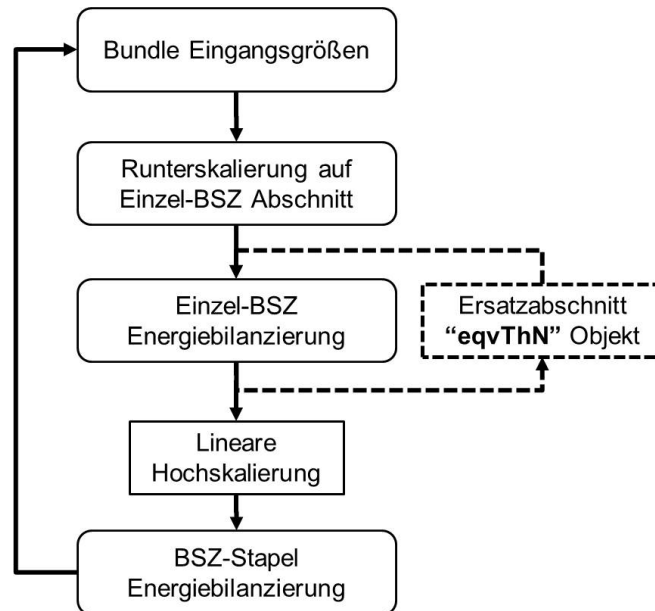


Abbildung B.10: Lösungsvorgang der Hochskalierung

Prognose zur Mengenstromaufteilung

Die Berechnung der Mengenstromaufteilung wurde basierend auf dem in Kapitel 3 erklärten Widerstandsnetzwerk für eine U-Typ-Konfiguration für 340 Zellen durchgeführt (U-Typ-Konfiguration: Einlass und Auslass auf der gleichen Seite, der Durchlauf eines Mediums gleicht einer um 90° gedrehten U-Form). Angelehnt an den gegebenen Wertebereich von [Chang et al. 2006] wurden die hydraulischen Druckverlustkoeffizienten ζ im Hauptgaskanal und im Abzweigkanal auf 0.1 und 0.2 abgeschätzt. Die berechneten Simulationsergebnisse sind in Abb. B.11 zu sehen.

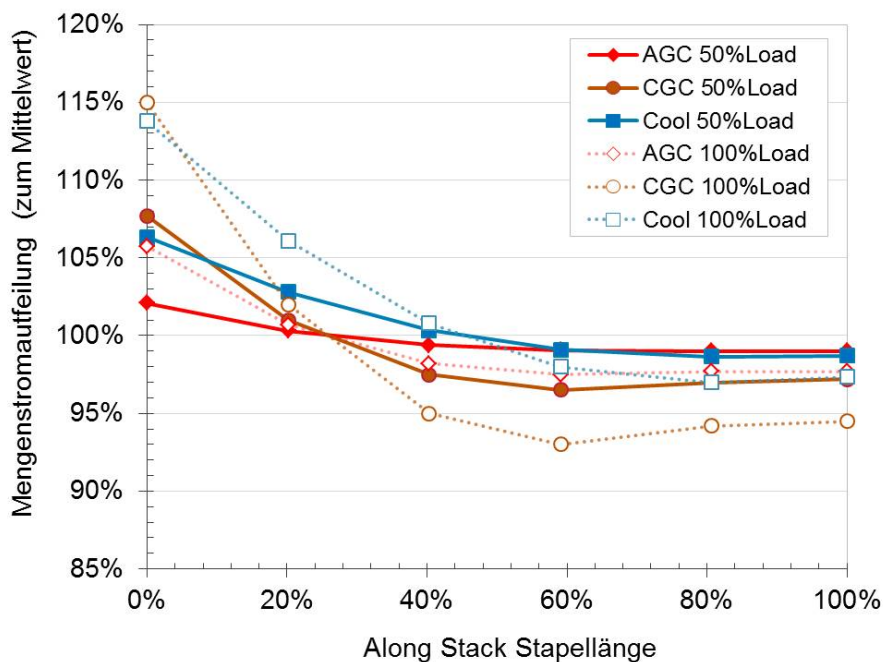


Abbildung B.11: Prognosierte Mengenstromaufteilung bei 50% und 100% Last

Die Abbildung zeigt, dass generell alle Fluide eine gewisse ungleichmäßige Mengenstromverteilung aufweisen. Die unhomogene Mengenstromverteilung der Fluide resultiert hauptsächlich aus der viskositätsbehafteten Reibungsverlusten im Hauptgaskanal, in dem eine turbulente Strömung vorliegt. Bei der Abzweigung des Gesamtmassestroms z.B. von Kathodengas in einem Branch würde der statische Druck im Hauptgaskanal nicht so stark abfallen, wie ohne Abzweigung. Nach der Abzweigung herrscht allerdings immer noch das 2. Kirchhoffsche Gesetz, so dass der Gesamtdruckverlust über den ersten Zweig und über den nächsten Zweig (inklusive Hauptgaskanal Druckverluste) von denselben zwei Knotenpunkten aus gleich bleiben müsste. Schematisch kann dies in Abb. B.12 erläutert werden: der totale Druckverlust in der Einzelbrennstoffzelle $\Delta p_{fc,i,Branch}$ ist gleich $\Delta p_{fc,i+1,ManifoldIn} + \Delta p_{fc,i+1,Branch} + \Delta p_{fc,i+1,ManifoldOut}$, wobei $\Delta p_{fc,i+1,ManifoldIn}$ und $\Delta p_{fc,i+1,ManifoldOut}$ die Druckverluste im Hauptgaskanalbereich sind.

In Abb. B.11 ist zu erkennen, dass auf der Anodenseite die Inhomogenität der Mengenstromaufteilung klein erscheint. Die maximale Abweichung zwischen dem ersten

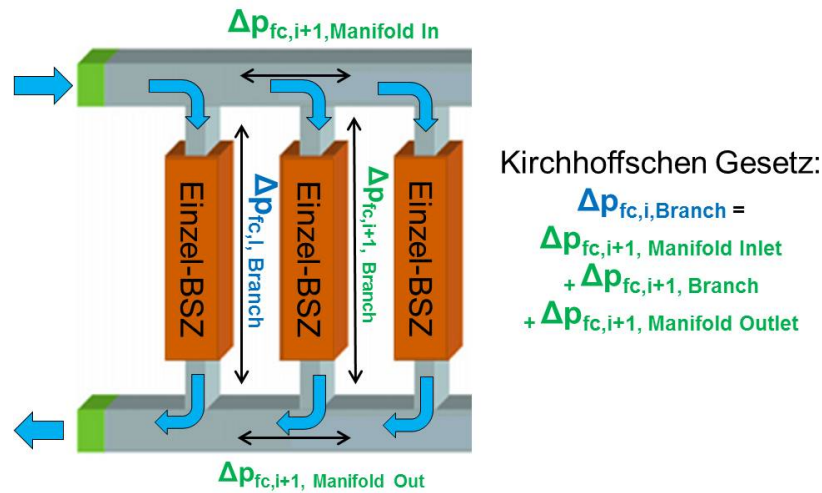


Abbildung B.12: Schema des 2. Kirchhoffschen Gesetzes in der Mengenstromaufteilung

und dem letzten Bundle beträgt weniger als 2%. Auf der Kathoden- und Kühlmittelseite hingegen wird bei Volllast eine Abweichung von 15% und 18% erwartet. Diese Unterschiede beruhen hauptsächlich auf der viel größeren Durchströmungsrate und der größeren Abzweigung von kinetischer Energie auf Kathodenseite im Vergleich zur Anodenseite. Da die Volumenströme von Kathodengas und Kühlmittel deutlich größer sind als bei dem Anodengas, ist auch die turbulente Reibung durchschnittlich größer als beim Anodengas. Um den statischen Druckverlust zu kompensieren, wird mehr Massenstrom abgezweigt. Somit sinkt der kinetische Druck im Hauptgaskanal. Mathematisch ausgedrückt kann dieser Effekt folgendermaßen beschrieben werden: $\delta p = \delta p_{fric} + \delta p_v = \delta p_{fric} + \rho \cdot \frac{v_{i+1}^2}{2} - \rho \cdot \frac{v_i^2}{2}$. Bei einer Massenstromabzweigung ist $v_{i+1} < v_i$ und daher $\delta p_v < 0$. Je mehr abgezweigt wird, $\delta p_v \downarrow \Rightarrow \delta p \uparrow$. Daher ist gerade im Bereich der ersten Abzweigung (0% bis 20% Stapellänge) eine stärker ungleichmäßige Mengenstromaufteilung zu sehen. Auf dieser Weise bleibt der totale Druckverlust in den folgenden Hauptgaskanalabschnitten kleiner und erlaubt somit mehr gleichmäßige Durchflussmengen in den folgenden Abzweigungen. Wie man in Abb. B.11 erkennen kann, sind die Durchflussmengen ab 30% der Stapellänge relativ homogener.

Einfluss der Mengenstromverteilung auf die Kennlinie

Um den Einfluss der prognostizierten nichthomogenen Mengenstromaufteilung zu beurteilen, wird eine U-I-Kennlinie für den nichthomogenen Fall erstellt und mit dem homogenen Fall verglichen (siehe Abb. B.13). Das Vergleichsergebnis verdeutlicht, dass der Unterschied zwischen einer idealen homogenen Verteilung und einer nichthomogenen Verteilung unter quasi-stationären Betriebsbedingungen ziemlich marginal ist, was für eine relativ gute Mengenstromverteilung spricht. Wegen des sehr kurzen Abstands zwischen den einzelnen Bipolarplatten sind die Zeitkonstanten in der Dynamik der Mengenstromaufteilung bei Brennstoffzellenstapeln sehr klein. Dies bedeutet, dass sich nach einer Änderung des Gesamtvolumenstroms die Mengenstromaufteilung relativ schnell zum quasistationären Zustand einschwingt. Es lässt auch darauf schließen, dass eine vorübergehende inhomogene Mengenstromaufteilung auf die Systemsimulation keinen ersichtlichen Einfluss haben würde. Ein Splitter-Modell mit homogener

Verteilung ist daher für eine Gesamtfahrzeugsimulation schon präzise genug.

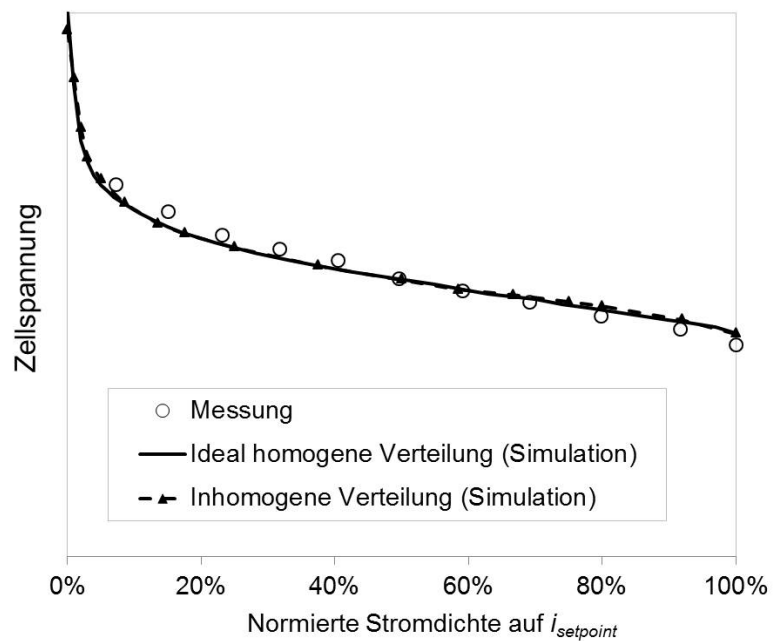


Abbildung B.13: Vergleich der berechneten U-I-Kennlinien mit homogener und inhomogener Mengenstromaufteilung mit den Messwerten zur Verfügung gestellt von [Brandau 2012]

C. Berechnung der effektiven Weglängen

[Weber 2008] formuliert eine parabolische mathematische Funktion mithilfe der Schwartz-Christoffel Transformation, um den Weglängen-Effekt Ψ_{GDL} analytisch zu berechnen. Dabei werden das Breite-zu-Dicke-Verhältnis (rib-to-channel Aspect Ratio oder auch Flächenkontaktanteil $\alpha_{contact}$) und die auf die Breite normierte, dimensionslose Kanallänge (Dimensionless channel length δ_{nom}) als Dimensionsvariablen vorgegeben. Die Schwartz-Christoffel Transformation ist eine numerische Herausforderung für den DASSL Solver, die sehr aufwendig zu implementieren ist. Weber erstellt alternativ zu seiner analytischen Lösung auch einen exponentiellen Fit. Aus Sicht der Systemsimulation ist ein exponentieller Fit vollkommen ausreichend, weil der Wert Ψ_{GDL} schließlich konstant bleiben wird.

Um für verschiedene Flächenkontaktanteile eine passende Form des exponentiellen Fits zu erhalten, wird mit Comsol Multiphysics eine Finite-Element Modell (FEM) Simulation durchgeführt, wobei durch einen teilisolierten Leitkörper bei gegebenem Potential die Stromstärke berechnet wird (siehe Abb. C.1). Durch den Vergleich mit einem nicht-isolierten Fall erhält man die effektive Weglänge Ψ_{el} , die in Abhängigkeit zu der Geometriecharakteristik steht. Ein

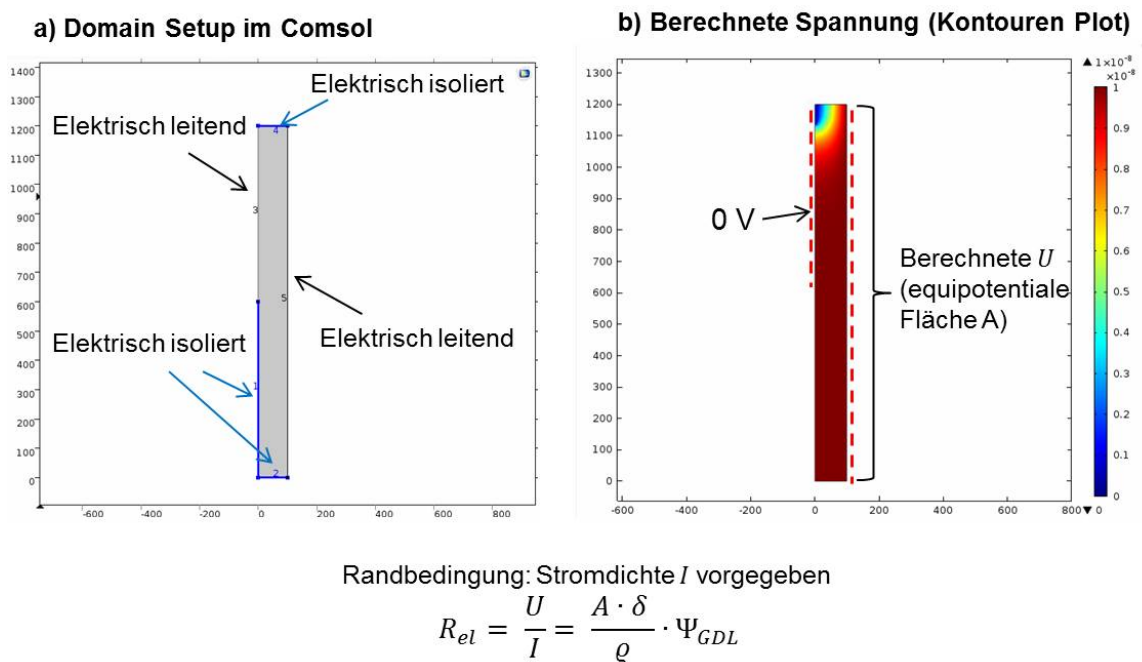


Abbildung C.1: Simulationsaufbau und Ergebnisauswertung der effektiven Weglänge in Comsol Multiphysics

Vergleich zwischen den mit Comsol berechneten Werte und den von Weber veröffentlichten Werte ist im Abb. C.2 gegeben. Die Abweichung zwischen der numerischen Comsol Lösung und der von der Weber publizierten sind sehr klein, was die numerischen Comsol Ergebnisse akzeptabel macht.

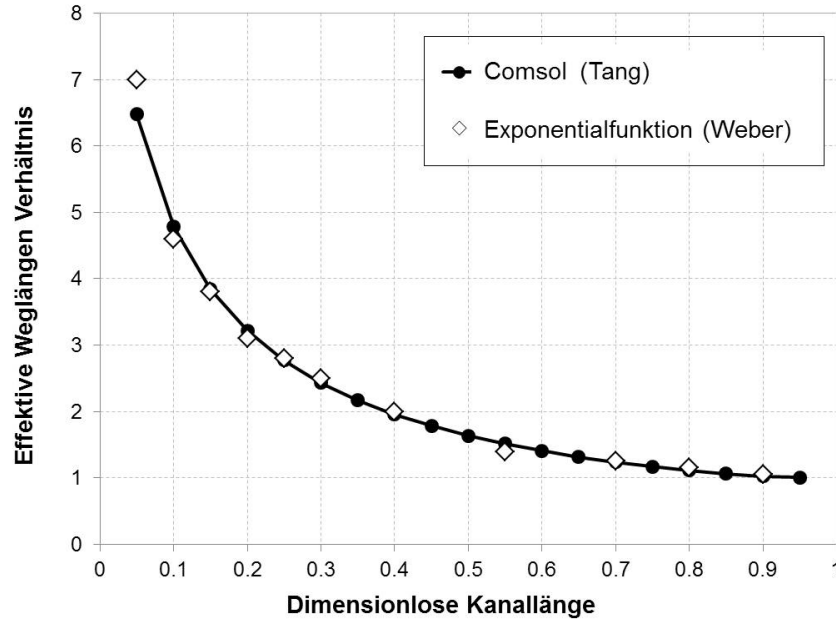


Abbildung C.2: Effektive Weglänge Formfaktor Ψ_{GDL} als Funktion von der dimensionlosen Kanallänge. Vergleich zwischen Comsol Ergebniss und Weber Literaturwert für den Aspekt-Ratio Fall 4:1

Logarithmischer Fit für eine Ψ_{GDL} Kurve

Die obige Kurve kann durch die folgende Exponentialfunktion nachgebildet werden:

$$\Psi_{GDL}(a_{contact}, \delta_{nom}) = \beta_0(a_{contact}) + \beta_1(a_{contact}) \cdot e^{-\frac{\delta_{nom}}{\tau_1(a_{contact})}} + \beta_2(a_{contact}) \cdot e^{-\frac{\delta_{nom}}{\tau_2(a_{contact})}} \quad (C.1)$$

wobei die polynomialen Koeffizienten β_0 , β_1 , β_2 und sowie τ_1 und τ_2 für einen bestimmten Flächenkontaktanteil konstant sind. In der Comsol Simulation wurden die Aspekt Ratios zwischen 4 bis 270 berechnet. Die Werte der gesamte effektiven Weglänge sowie β_0 , β_1 , β_2 , τ_1 , τ_2 sind in der Tabelle C.1 gelistet.

Tabelle C.1: Tabelle der berechneten Ψ_{GDL} mit unterschiedlichen Aspekt Ratios und $a_{contact}$: (a) Liste der konkreten Ψ_{GDL} Werte; (b) Polynome im exponentiellen Kurven-Fit für entsprechende Aspekt Ratios

(a)	δ_{GDL} Gesamtlänge															
	Aspekt Ratio															
	240	180	120	90	72	60	50	45	40	36	30	24	18	15	12	4
0.05	19.30	19.07	18.61	18.18	17.77	17.38	16.92	16.64	16.29	15.96	15.33	14.49	13.27	12.44	11.36	6.48
0.10	9.82	9.76	9.64	9.52	9.41	9.30	9.17	9.08	8.98	8.88	8.68	8.40	7.97	7.66	7.24	4.78
0.15	6.59	6.56	6.51	6.45	6.40	6.35	6.29	6.25	6.20	6.15	6.05	5.92	5.70	5.54	5.31	3.84
0.20	4.96	4.94	4.91	4.88	4.85	4.82	4.78	4.76	4.73	4.70	4.65	4.57	4.44	4.34	4.20	3.22
0.25	3.97	3.96	3.94	3.92	3.90	3.88	3.86	3.84	3.83	3.81	3.77	3.72	3.63	3.57	3.47	2.77
0.30	3.31	3.31	3.29	3.28	3.27	3.25	3.24	3.22	3.21	3.20	3.17	3.13	3.07	3.03	2.96	2.43
0.35	2.84	2.84	2.83	2.82	2.81	2.80	2.78	2.78	2.77	2.76	2.74	2.71	2.66	2.63	2.58	2.17
0.40	2.49	2.48	2.48	2.47	2.46	2.45	2.44	2.44	2.43	2.42	2.41	2.39	2.35	2.32	2.28	1.96
0.45	2.21	2.21	2.20	2.20	2.19	2.19	2.18	2.17	2.17	2.16	2.15	2.13	2.10	2.08	2.05	1.78
0.50	1.99	1.99	1.99	1.98	1.98	1.97	1.96	1.96	1.96	1.95	1.94	1.93	1.90	1.88	1.86	1.64
0.55	1.81	1.81	1.81	1.80	1.80	1.79	1.79	1.79	1.78	1.78	1.77	1.76	1.74	1.72	1.70	1.51
0.60	1.66	1.66	1.66	1.65	1.65	1.65	1.64	1.64	1.64	1.63	1.63	1.62	1.60	1.59	1.57	1.41
0.65	1.53	1.53	1.53	1.53	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.51	1.50	1.49	1.48	1.47	1.45	1.32
0.70	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40	1.40	1.39	1.38	1.37	1.35	1.24
0.75	1.33	1.33	1.33	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.31	1.31	1.31	1.30	1.29	1.28	1.27	1.17
0.80	1.25	1.25	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.23	1.22	1.21	1.20	1.19	1.11
0.85	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.15	1.14	1.14	1.13	1.07
0.90	1.11	1.11	1.11	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.09	1.09	1.08	1.08	1.07	1.03
0.95	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.03	1.03	1.02	1.02	1.01
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

(b)	δ_{GDL} Gesamtlänge															
	Aspekt Ratio															
	240	180	120	90	72	60	50	45	40	36	30	24	18	15	12	4
β_0	0.953	0.950	0.945	0.940	0.935	0.930	0.924	0.921	0.915	0.911	0.902	0.890	0.871	0.860	0.844	0.841
β_1	8.792	8.722	8.587	8.452	8.329	8.206	8.059	7.980	7.859	7.751	7.538	7.254	6.829	6.550	6.149	4.462
τ_1	0.232	0.233	0.234	0.236	0.238	0.240	0.242	0.244	0.246	0.247	0.251	0.256	0.264	0.269	0.277	0.291
β_2	39.292	38.311	36.461	34.719	33.150	31.663	29.990	29.900	27.766	26.627	24.543	21.878	18.351	13	13.461	8.356
τ_2	0.040	0.040	0.041	0.041	0.042	0.043	0.043	0.044	0.044	0.045	0.046	0.047	0.050	0.052	0.054	0.060

D. Parameter des Brennstoffzellenstapelmodells

Modell-Parameter für die Validation mit der Einzelbrennstoffzelle

Tabelle D.1: MEA Materialeigenschaften

Variable	Wert	Quelle
$\gamma_{phaseCh,CL}$	$2.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	angepasst
$\gamma_{sub,CL}$	$1.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	angepasst
$\gamma_{phaseChange,GDL}$	$2.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	angepasst
$\gamma_{sub,GDL}$	$1.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	angepasst
$c_{p,CL}$	$1.1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Gao et al. 2009]
$c_{p,GDL}$	$840 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Gao et al. 2009]
$c_{p,PEM}$	$1.1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Gao et al. 2009]
$D_{N_2,PEM}$	$0 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	angepasst
$D_{O_2,PEM}$	$0 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	angepasst
$D_{H_2,PEM}$	$0 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	angepasst
D_{absorp}	$1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	angepasst
D_{desorp}	$5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	angepasst
D_{Teflon}	$1.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Auswertung nach [Majsztrik et al. 2007]
ϵ_{CL}	0.35	[Zhou et al. 2013]
ϵ_{GDL}	0.60	[Gao et al. 2009]
ϵ_{PEM}	0.3	[Zhou et al. 2013]
$\Delta h_{dissolve}$	$2777.8 \text{ kJ kg}^{-1}$	[Wu et al. 2009]
$\Delta h_{dissolve,m}$	50 kJ mol^{-1}	[Wu et al. 2009]
K_{CL}	$6.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2$	[Zhou et al. 2013]
κ_{CL}	250 §/m	[Gao et al. 2009]
K_{GDL}	$6.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$	[Zhou et al. 2013]
κ_{GDL}	250 S m^{-1}	[Gao et al. 2009]
λ_{CL}	$1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Zhou et al. 2013]
λ_{GDL}	$1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Gao et al. 2009]
λ_{PEM}	$0.95 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Gao et al. 2009]
M_{PEM}	1100 kg mol^{-1}	[Gao et al. 2009]
$n_{drag,sat}$	2.5	[Springer et al. 1991]
ρ_{CL}	770 kg m^{-3}	[Gao et al. 2009]
ρ_{GDL}	2000 kg m^{-3}	[Gao et al. 2009]
ρ_{PEM}	1970 kg m^{-3}	[Gao et al. 2009]

Variable	Wert	Quelle
$R_{el,m^2,GDL}$	$1.0 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}^{-2}$	Auswertung der Werte in [SGL 2011]
$R_{th,m^2,GDL/CL}$	$1.0 \times 10^{-4} \text{ K m}^{-2} \text{ W}^{-1}$	Auswertung der Werte in [SGL 2011]
$R_{th,m^2,GDL/BPP}$	$1.0 \times 10^{-4} \text{ K m}^{-2} \text{ W}^{-1}$	Auswertung der Werte in [SGL 2011]
$R_{el,m^2,GDL/CL}$	$1.0 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}^{-2}$	Auswertung der Werte in [SGL 2011]
$R_{el,m^2,GDL/CL}$	$1.0 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}^{-2}$	Auswertung der Werte in [SGL 2011]
Ψ_{ion}	0.30	[Zhou et al. 2013]

Tabelle D.2: Butler-Volmer Kinetikparameter (alle als angepasste Parameter)

Variable	Wert	Variable	Wert
$\alpha_{An,Forw}$	0.50	$\alpha_{An,Back}$	0.50
$\alpha_{Ca,Forw}$	0.43	$\alpha_{Ca,Back}$	0.57
$i_{a,0,ref}$	1000 A m^{-2}	$i_{c,0,ref}$	$3.5 \times 10^{-4} \text{ A m}^{-2}$
α_{An}	$3 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	α_{Ca}	$3 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$
C_{dl}	$0.01 \times 10^{-2} \text{ F m}^{-2}$	T_{ref}	25°C
$p_{O_2}^0$	$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$	$p_{H_2}^0$	$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
ΔE_{An}	28 kJ mol^{-1}	ΔE_{Ca}	28 kJ mol^{-1}
$U_{An,OCV}^0$	0.0 V	$U_{Ca,OCV}^0$	1.0 V

Tabelle D.3: BPP Materialeigenschaften (Stahl nach [VDIWA 2006])

Variable	Wert	Variable	Wert
λ_{BPP}	$57.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ρ_{BPP}	7850 kg m^{-3}
$c_{p,BPP}$	$430 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ϱ_{BPP}	$1.47 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$

Die wesentliche Geometriestruktur in diesem Brennstoffzellenmodell lässt sich anhand von Abb. D.1 für die Unit und anhand von Abb. D.2 für den Einlauf- & Auslaufbereich ablesen. Die Geometriegrößen wurden an die Messergebnisse von [Nowak 2014] angepasst. Im Vergleich zu einem detaillierten 3D-Konstruktionsmodell bildet die Geometriestruktur in dieser Dissertation nur die konzentrierten Parameter in der Physik ab. (Anmerkung: alle Modelica Modelle in dieser Dissertation sind ortsauflösbare 1D-Concentrated-Parameter-Model oder auch 1D-Lumped-Parameter-Model, welche die tatsächliche Geometriestruktur der Konstruktion nicht mehr beinhalten).

Die Breite, die hydraulische Querschnittsfläche und der hydraulische Durchmesser der Gaskanäle

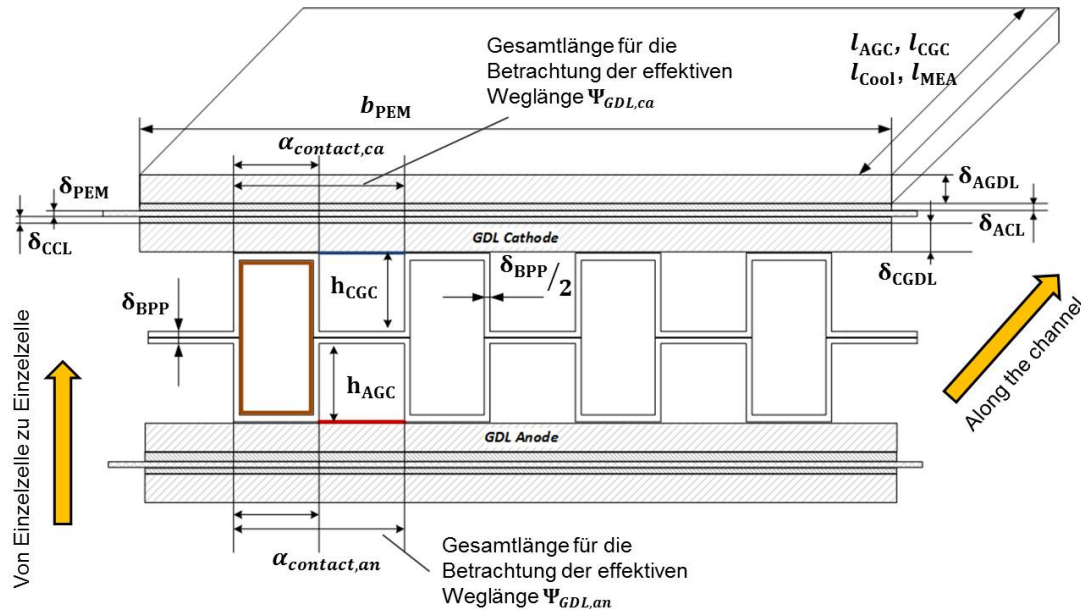


Abbildung D.1: Geometrieparametern im Einzelbrennstoffzelleabschnitt

lassen sich wie folgt berechnen:

$$w_{AGC} = (1 - a_{contact,An}) \cdot \frac{A_{MEA}}{(n_{AGC} \cdot l_{MEA})} \quad (D.1)$$

$$w_{CGC} = (1 - a_{contact,Ca}) \cdot \frac{A_{MEA}}{(n_{CGC} \cdot l_{MEA})} \quad (D.2)$$

$$A_{hyd,AGC} = w_{AGC} \cdot h_{AGC} \quad (D.3)$$

$$A_{hyd,CGC} = w_{CGC} \cdot h_{CGC} \quad (D.4)$$

$$d_{hyd,AGC} = \frac{4 \cdot A_{hyd,AGC}}{2 \cdot ((1 - a_{contact,An}) \cdot \frac{A_{MEA}}{(n_{AGC} \cdot l_{MEA})} + h_{AGC})} \quad (D.5)$$

$$d_{hyd,CGC} = \frac{4 \cdot A_{hyd,CGC}}{2 \cdot ((1 - a_{contact,Ca}) \cdot \frac{A_{MEA}}{(n_{CGC} \cdot l_{MEA})} + h_{CGC})} \quad (D.6)$$

$$A_{BPP} = b_{MEA} \cdot (\delta_{BPP} + h_{AGC} + h_{CGC}) - (A_{hyd,AGC} \cdot n_{AGC} + A_{hyd,CGC} \cdot n_{CGC} + A_{hyd,Cool} \cdot n_{Cool}) \quad (D.7)$$

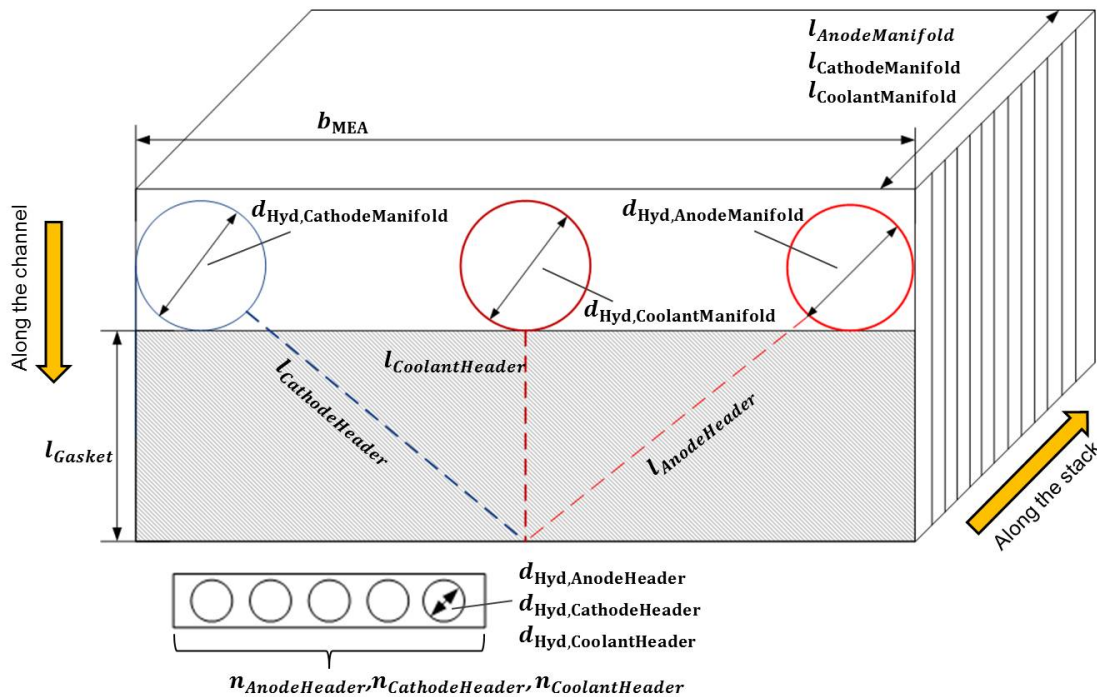


Abbildung D.2: Geometrieparameter im Hauptgaskanal, Einlauf- und Auslaufbereich

Modell Parameter Froststart Validierung

Galvanostatische Methode

Die Materialeigenschaften sind entsprechend Tabelle D.1 gewählt. Die Membran wurde als eine Nafion-112 eingeschätzt. Die entsprechende Membran Diffusionskoeffizienten und elektrische

Leitfähigkeit sind entsprechend der Werte aus der Veröffentlichung von [Gao et al. 2009].

Tabelle D.4: Butler-Volmer Kinetik (Galvanostatische Methode, angepasste Werte)

Variable	Wert	Variable	Wert
$i_{a,0,ref}$	1000 A m^{-2}	$i_{c,0,ref}$	$2 \times 10^{-4} \text{ A m}^{-2}$
α_{An}	$2 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	α_{Ca}	$2 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$
C_{dl}	$0.01 \times 10^{-2} \text{ F m}^{-2}$	T_{ref}	$25 \text{ }^\circ\text{C}$
$p_{O_2}^0$	$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$	$p_{H_2}^0$	$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
ΔE_{An}	28 kJ mol^{-1}	ΔE_{Ca}	28 kJ mol^{-1}
$\alpha_{An,Forw}$	0.50	$\alpha_{An,Back}$	0.50
$\alpha_{Ca,Forw}$	0.375	$\alpha_{Ca,Back}$	0.625
$U_{An,OCV}^0$	0.0 V	$U_{Ca,OCV}^0$	0.99 V

Potentiostatische Methode

Die Materialeigenschaften sind entsprechend Tabelle D.1 gewählt. Nach [Schießwohl 2010] wird Graphit als BPP Material und PEM Membrane von der Firma Gore eingesetzt.

Tabelle D.5: Butler-Volmer Kinetik (Potentiostatische Methode, angepasste Werte)

Variable	Wert	Variable	Wert
$i_{a,0,ref}$	1000 A m^{-2}	$i_{c,0,ref}$	$2.5 \times 10^{-4} \text{ A m}^{-2}$
α_{An}	$2 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	α_{Ca}	$2 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$
C_{dl}	$0.01 \times 10^{-2} \text{ F m}^{-2}$	T_{ref}	$25 \text{ }^\circ\text{C}$
$p_{O_2}^0$	$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$	$p_{H_2}^0$	$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
ΔE_{An}	28 kJ mol^{-1}	ΔE_{Ca}	28 kJ mol^{-1}
$\alpha_{An,Forw}$	0.50	$\alpha_{An,Back}$	0.50
$\alpha_{Ca,Forw}$	0.40	$\alpha_{Ca,Back}$	0.60
$U_{An,OCV}^0$	0.0 V	$U_{Ca,OCV}^0$	1.0 V

Tabelle D.6: BPP Materialeigenschaften (Graphit nach [Gao et al. 2009])

Variable	Wert	Quelle	Variable	Wert	Quelle
λ_{BPP}	$25.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Gao et al. 2009]	ρ_{BPP}	1850 kg m^{-3}	[Gao et al. 2009]
$c_{p,BPP}$	$879 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[Gao et al. 2009]	q_{BPP}	$7.837 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$	[NDT 2014]

E. Modell der Subsystemkomponenten

Batteriemodul

Das Batteriemodul wird mithilfe der Lithium-Batterie-Modellbibliothek von [Einhorn et al. 2011] modelliert. Die in der Batterie gespeicherte Energie ist:

$$E_{Batt} = (U_{OCV,Batt} - U_{OCV,Batt,SOC=0}) \cdot C_{Batt} \quad (E.1)$$

wobei $U_{OCV,Batt}$ die offene Spannung der Batterie ist und vom Batterieladezustand SOC abhängt. Ein Beispiel von [Srinivasan und Wang 2003] ist in Abb. E.1 zu sehen.

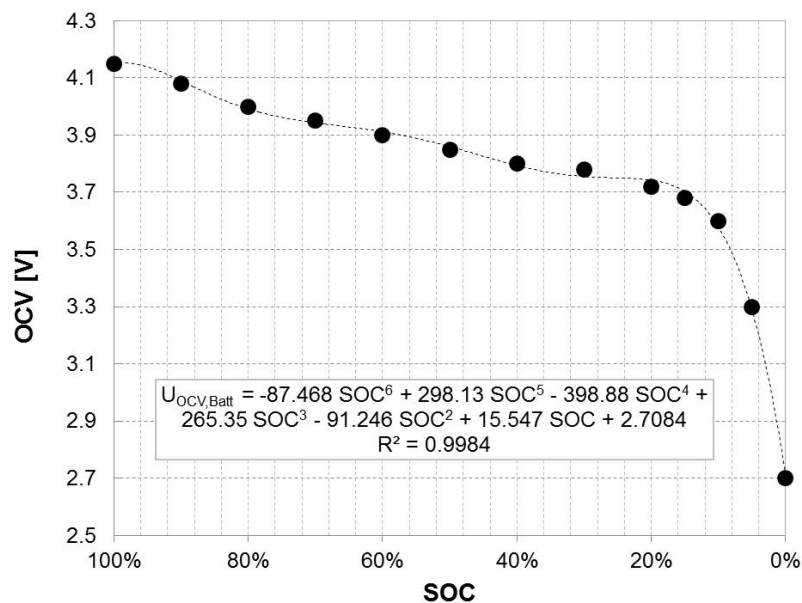


Abbildung E.1: Batterie U_{Batt} in Abhängigkeit von SOC. Abgelesenes LiCoO_2 Beispiel aus [Srinivasan und Wang 2003]

1) Reversible und irreversible Wärmequellen der Batterie

Die Reaktionswärme in einer Batterie besteht aus der reversiblen und der irreversiblen Wärme.

a) Reversible Wärme

$$\dot{Q}_{Batt,rev} = -T_{Batt} \cdot \frac{I_{Batt}}{F} \cdot \frac{dU_{OCV,Batt}}{dT} \quad (E.2)$$

I_{Batt} ist der elektrische Strom, der durch eine Batteriezelle fließt. Die zeitliche Ableitung $\frac{dU_{OCV,Batt}}{dT}$ ist die Entropieänderung pro Mol ausgetauschter Elektronen in der reversiblen Wärmeproduktion:

$$\frac{dU_{OCV,Batt}}{dT} = dS_{Batt,rev} \quad (E.3)$$

Diese Entropieänderung ist nach [Williford et al. 2009], [Viswanathan et al. 2010] und [Schmidt 2013] ebenfalls von der SOC abhängig und muss eigentlich für beide Elektroden Seiten separat gemessen werden. Da aber in der Realität während des elektrischen Lade- oder Entladevorgangs die Entropieänderung auf beiden Seiten gleichzeitig geschieht, können zur Vereinfachung der Energiebilanz die beiden Entropieänderungen zusammengefasst werden. In der Publikation von [Viswanathan et al. 2010] wird genau die anodische und kathodische Entropieänderung zusammengefasst. Ein abgelesenes LiCOO_2 - Graphit Beispiel von [Viswanathan et al. 2010] (Abbildungnr. 6, (Probenname LCO-L/G-L) ist in Abb. E.2 dargestellt. Der Verlauf der Entropieänderung als Funktion von SOC kann durch folgendes Polynom erstellt werden:

$$\begin{aligned} \Delta S_{Batt} = & -11185 \cdot SOC^6 + 30749 \cdot SOC^5 - 31935 \cdot SOC^4 \\ & + 16080 \cdot SOC^3 - 4250 \cdot SOC^2 + 646 \cdot SOC - 105.11 \end{aligned} \quad (E.4)$$

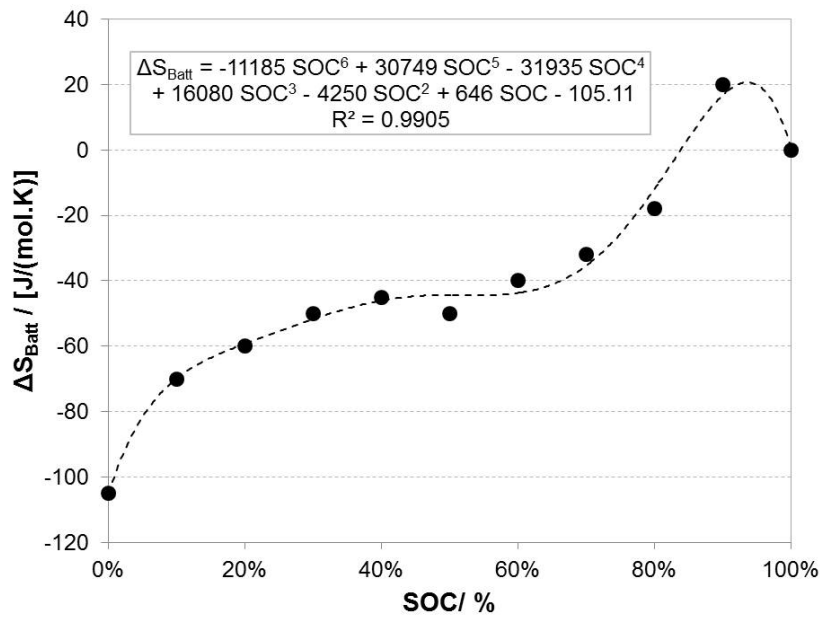


Abbildung E.2: Batterie ΔS_{Batt} in Abhängigkeit von SOC. Abgelesenes LiCoO_2 Beispiel von [Viswanathan et al. 2010]

Die Entropieänderung für eine Batteriezelle mit mehreren parallelen elektrischen Schichten ist die gleiche wie für eine Batteriezelle ohne parallele elektrischen Schichten, solange der Nettostrom durch die Batteriezelle gleich ist.

b) Irreversible Verlustwärme

Die irreversible Wärme in der Batterie setzt sich aus den kinetischen und den ohmschen Verlusten entlang der Elektrolyte und Elektroden zusammen. Die kinetischen Verluste sind mit der Stromdichte verbunden. Da sie mathematisch wie ohmsche Verluste aussehen,

können die kinetischen und ohmschen Verluste insgesamt mit einem equivalenten internen elektrischen Widerstand $R_{Batt,int}$ abgebildet werden ([Srinivasan und Wang 2003]). Für eine erste Annäherung wird ein lineares Widerstandsmodell gewählt.

$$\dot{Q}_{Batt,irr} = I_{Batt} \cdot (U_{OCV,Batt} - U_{Batt}) = I_{Batt}^2 \cdot R_{Batt,int} \quad (E.5)$$

Dynamische Energieerhaltungssatz

Die Änderung der SOC lässt sich über die folgende Gleichung beschreiben:

$$\frac{d(SOC)}{dt} = -\frac{I_{Batt}}{C_{Batt}} \quad (E.6)$$

Der elektrische Strom I_{Batt} , der in bzw. aus den individuellen Batteriezellen fließt, wird aus der Lade-bzw. Entladeleistung $P_{el,Batt}$, Spannung des Batteriemoduls $U_{BattModul}$ und der Anzahl der in Reihe und parallel geschalteten Batteriezellen n_{Batt} , p_{Batt} berechnet:

$$P_{el,Batt} = (p_{Batt} \cdot I_{Batt}) \cdot (n_{Batt} \cdot U_{Batt}) \quad (E.7)$$

$$U_{BattModul} = (n_{Batt} \cdot U_{Batt}) \quad (E.8)$$

1) Modellierungsansatz des Batteriemoduls

Ähnlich wie bei dem Brennstoffzellenstapel und dem Befeuchtermodul wird eine interne Verschaltung von einzelnen Batterieabschnitten benötigt, um die Temperaturverteilung innerhalb eines Batteriemoduls zu berechnen. Die interne Verschaltung der Batteriezellen ist in Abb. E.3 dargestellt. Während eine Batteriezelle aus der EES-Bibliothek die Spannung in Abhängigkeit von SOC und Temperatur berechnet, wird das thermische Verhalten sowie die Bilanzierung der Wärmeströme durch eine gebundene Wandzelle BatteryWallCell beschrieben. Das BatteryWallCell berücksichtigt die thermische Verbindung zwischen dem elektrischen und thermischen Phänomen in einer Batteriezelle. Die Verschaltung zwischen einer LiquidCell (Kühlmittelzelle des Kühlkanals) und einer BatteryWallCell beschreibt somit den Wärmestrom zwischen Batterie und Kühlmedium. Eine genauere Beschreibung der Verschaltungsmethodik ist in [Su 2014] zu finden. Die thermodynamischen Eigenschaften einer Lithium-Ionen-Zelle sind in der Tabelle E.1 eingetragen.

Tabelle E.1: Batteriemodulgeometrie und thermodynamische Eigenschaften

Zell Dicke	$\delta_{Batt,Cell}$	5 mm
Zell Breite	$w_{Batt,Cell}$	100 mm
Zell Höhe	$h_{Batt,Cell}$	120 mm
Sp. Wärmekapazität	$c_{p,Batt}$	$900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	λ_{Batt}	$200 \text{ K m}^{-1} \text{ W}^{-1}$
Zell Dichte	ρ_{Batt}	2500 kg m^{-3}

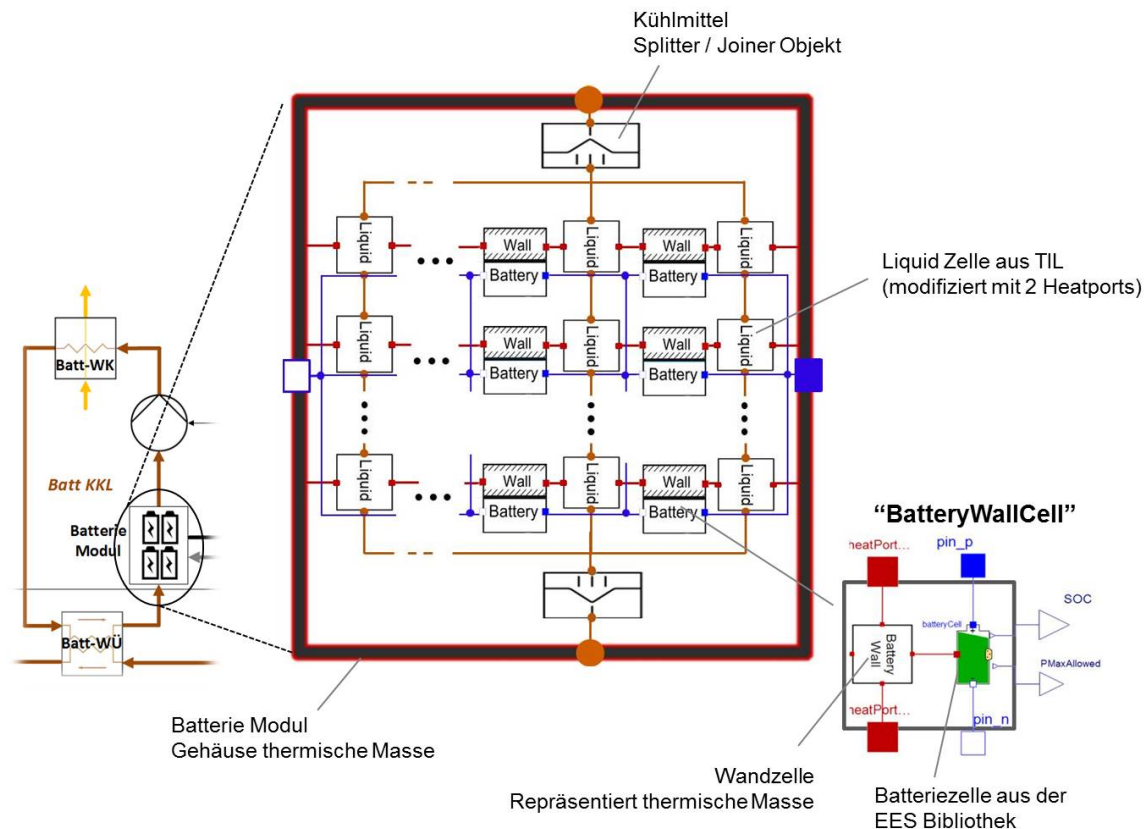


Abbildung E.3: Modellierungsansatz des Batteriemoduls mit Verschaltung von Batterie Elementen aus der EES Modelica Bibliothek

Strömungsmaschinen und Komponenten

1) Kühlmittelpumpe

Die Kühlmittelpumpe wird mit konstanten Wirkungsgraden modelliert. Zwei Wirkungsgrade stehen als Charakterisierung zur Verfügung: Der Pumpenwirkungsgrad η_{Pump} und die Effizienz der Wellenkraftübertragung $\eta_{Pump,Drive}$. η_{Pump} beschreibt, wieviel Wellenleistung des Laufrads in hydraulische Impulsströme übertragen werden, wobei $\eta_{Pump,Drive}$ das Verhältnis zwischen elektrischer Leistung zur mechanischer Wellenleistung wieder gibt ([Mustafa et al. 2014]):

$$P_{hyd,Pump} = \Delta p_{Pump} \cdot \dot{V}_{Pump} \quad (\text{E.9})$$

\dot{V}_{Pump} ist der Volumenstrom, der insgesamt durch die Kühlmittelpumpe gefördert wird. Die benötigte elektrische Leistung der Pumpe ist:

$$P_{el,Pump} = \frac{1}{\eta_{Pump}} \cdot \frac{1}{\eta_{Pump,Drive}} \cdot P_{hyd,Pump} \quad (\text{E.10})$$

In dieser Arbeit wird $\eta_{Pump,Drive} = 0.95$ und $\eta_{Pump} = 0.4$ angenommen. Die gesamte Verlustarbeit der Pumpe ist:

$$\dot{Q}_{loss,pump} = P_{el,pump} - P_{hyd,pump} \quad (\text{E.11})$$

Die Abwärme der Kühlmittelpumpen gehen als reine Anergie an die Umgebung.

2) Polytropischer Luftverdichter und Rezirkulationsgebläse

Für den Luftverdichter und das Rezirkulationsgebläse wird ein einheitliches Modell verwendet. Der Verdichter bzw. das Rezirkulationsgebläse arbeiten mit einem isentropischen Wirkungsgrad $\eta_{isen, fan}$ und Wirkungsgrad der Wellenleistungsübertragung $\eta_{mech, fan}$ ([Försterling 2003]). Für den Luftverdichter und das Rezirkulationsgebläse werden die isentropischen Wirkungsgrade hier mit 85% abgeschätzt. Die übertragene hydraulische Leistung in dem Fluid ist somit:

$$P_{hyd, fan} = \dot{m}_{fan} \cdot \Delta h_{fan} \quad (E.12)$$

$$P_{hyd, fan} = \eta_{mech, fan} \cdot P_{el, fan} \quad (E.13)$$

Die Enthalpiesteigung $\Delta h_{fan} = h_{out, fan} - h_{in, fan}$ ist an den isentropischen Wirkungsgrad gebunden. Der gesamte Prozess wird mit einem isentropischen Prozess verglichen:

$$\eta_{isen, fan} \cdot \Delta h_{fan} = \frac{n_{poly, fan}}{n_{poly, fan} - 1} \cdot \frac{p_{in, fan}}{\rho_{in, fan}} \cdot \left[\left(\frac{p_{out, fan}}{p_{in, fan}} \right)^{\left(\frac{n_{poly, fan} - 1}{n_{poly, fan}} \right)} - 1 \right] \quad (E.14)$$

Die gesamte Energiebilanz für die thermische Strömungsmaschine ist:

$$P_{el, fan} - \dot{Q}_{loss, fan} + \dot{m}_{fan} \cdot \Delta h_{fan} = 0 \quad (E.15)$$

Die Abwärme des Luftverdichters ist deutlich höher als bei der Kühlmittelpumpe bzw. dem Rezirkulationsgebläse. Daher muss der Luftverdichter auch eine entsprechende Kühlungsmaßnahme enthalten. Eine Wasserkühlung durch den NT-Kühlkreislauf reicht aus, um die elektrischen Bauteilen unter 50 °C zu halten.

3) CO₂-Verdichter

Der CO₂-Verdichter wird nach dem Ansatz von [Försterling 2003] und [Schedel et al. 2013] verlustbasiert modelliert. Für die Charakterisierung der Effizienz des Verdichters werden zwei Effizienzgrößen verwendet: der isentrope Wirkungsgrad $\eta_{isen, comp}$ und der effektive isentrope Gütegrad $\eta_{eff, Isen}$. Der isentrope Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis von der minimal notwendigen aufzuwendenden spezifischen technischen Arbeit $\Delta h_{isen, comp}$ im reversiblen Fall zur tatsächlichen technischen spezifischen Arbeit Δh_{vle} im realen Fall:

$$\Delta h_{isen, comp} = (h_{out, comp, isen} - h_{in, comp}) = \eta_{isen, comp} \cdot \Delta h_{vle} = \eta_{isen, comp} \cdot (h_{out, comp} - h_{in, comp}) \quad (E.16)$$

hier ist $h_{in, comp}$ die Eintrittsenthalpie des Kältemittels, $h_{out, comp, isen}$ und $h_{out, comp}$ die Austrittsenthalpie unter isentroper bzw. realer Betriebsbedingung. Der effektive isentrope Gütegrad $\eta_{eff, Isen}$ bezeichnet das Verhältnis von isentropischer Vergleichsleistung zur zugeführten elektrischen bzw. mechanischen Wellenleistung ([Försterling 2003]):

$$P_{el, comp} = \frac{\dot{m}_{vle, comp} \cdot \Delta h_{isen, comp}}{\eta_{eff, Isen}} \quad (E.17)$$

In dem Verdichtermodell wird $\eta_{eff,Isen}$ empirisch von der Drehzahl abhängig bestimmt. Für die Energiebilanz des CO₂-Verdichters gilt:

$$P_{el,comp} - \dot{Q}_{loss,comp} + \dot{m}_{vle,comp} \cdot \Delta h_{vle} \quad (E.18)$$

Der Verdichter wird durch die Arbeitsfrequenz gesteuert. Die Drehzahl steht zu dem beförderten CO₂-Massenstrom in folgender Beziehung:

$$\dot{m}_{vle,comp} = \rho_{in,vle} \cdot n_{comp} \cdot V_{comp} \cdot \eta_{vol} \quad (E.19)$$

V_{comp} ist das Arbeits-Hubvolumen des Verdichters, η_{vol} die volumetrische Effizienz. Es ist daher zu erkennen, dass das Verdichtermodell einen quasi-stationären Betriebszustand abbilden kann, wobei die arbeitstaktaufgelöste Kolbenbewegung oder Ventileinströmung durch gemittelte Effizienzwerte ersetzt werden. In dieser Arbeit wird der Verdichter als luftgekühlt betrachtet. Die Abwärme geht direkt an die Umgebung.

4) Ventile und Wastegate

Die Gasventile im Anodengas- und Kathodengas-Versorgungssystem und der Wastegate werden mit dem Saint-Venant- and Wantzel-Gesetz modelliert. Die Durchflussrate ψ_{valve} lautet wie folgt:

$$\psi_{valve} = \left(\frac{2}{\kappa_{valve} + 1} \right)^{\left(\frac{1}{\kappa_{valve} - 1} \right)} \cdot \sqrt{\frac{\kappa_{valve}}{\kappa_{valve} + 1}} \quad (E.20)$$

Für die Ventile werden die thermodynamischen Zuständen am Eintritt für den Isentropexponent verwendet:

$$\kappa_{valve} = \frac{c_{p,in}}{c_{v,in}} \quad (E.21)$$

Bei gegebener (variabel regelbarer) Strömungsquerschnittsfläche $A_{valve,eff}$ erhält man den Massenstrom durch das Ventil:

$$\dot{m}_{valve} = \psi_{valve} \cdot A_{valve,eff} \cdot \sqrt{2 \cdot p_{in} \cdot \rho_{in}} \quad (E.22)$$

Geometrie der Wärmeübertrager

Alle Wärmeübertrager (Gleichstrom, Gegenstrom sowie Kreuzstrom geführt) werden nach dem Diskretisierungsprinzip entsprechend dem Standard-Wärmeübertragermodell aus der TIL-Bibliothek nach [Gräber et al. 2010] modelliert. Die Geometrien der eingesetzten Wärmeübertragermodellen in den jeweiligen Subsystemen sind in den Tabellen E.2 aufgelistet.

Tabelle E.2: Geometrie der Wärmeübertrager

Modul	Führungsart	Breite	Höhe	Tiefe
HWK	KM-Luft Kreuzstrom	64 cm	49 cm	4.2 cm
HWT	KM-Luft Kreuzstrom	16 cm	19.2 cm	3.3 cm
Cabin HX	VLE-Luft Kreuzstrom	20 cm	19 cm	2.6 cm
FrontEnd HX	VLE-Luft Kreuzstrom	64 cm	49 cm	4.2 cm
Batt HX	KM-KM Gegenstrom (PHX)	5 cm	10 cm	5.5 cm

F. Berechnete Exergieströme

Peripheriesystem HV-PTC

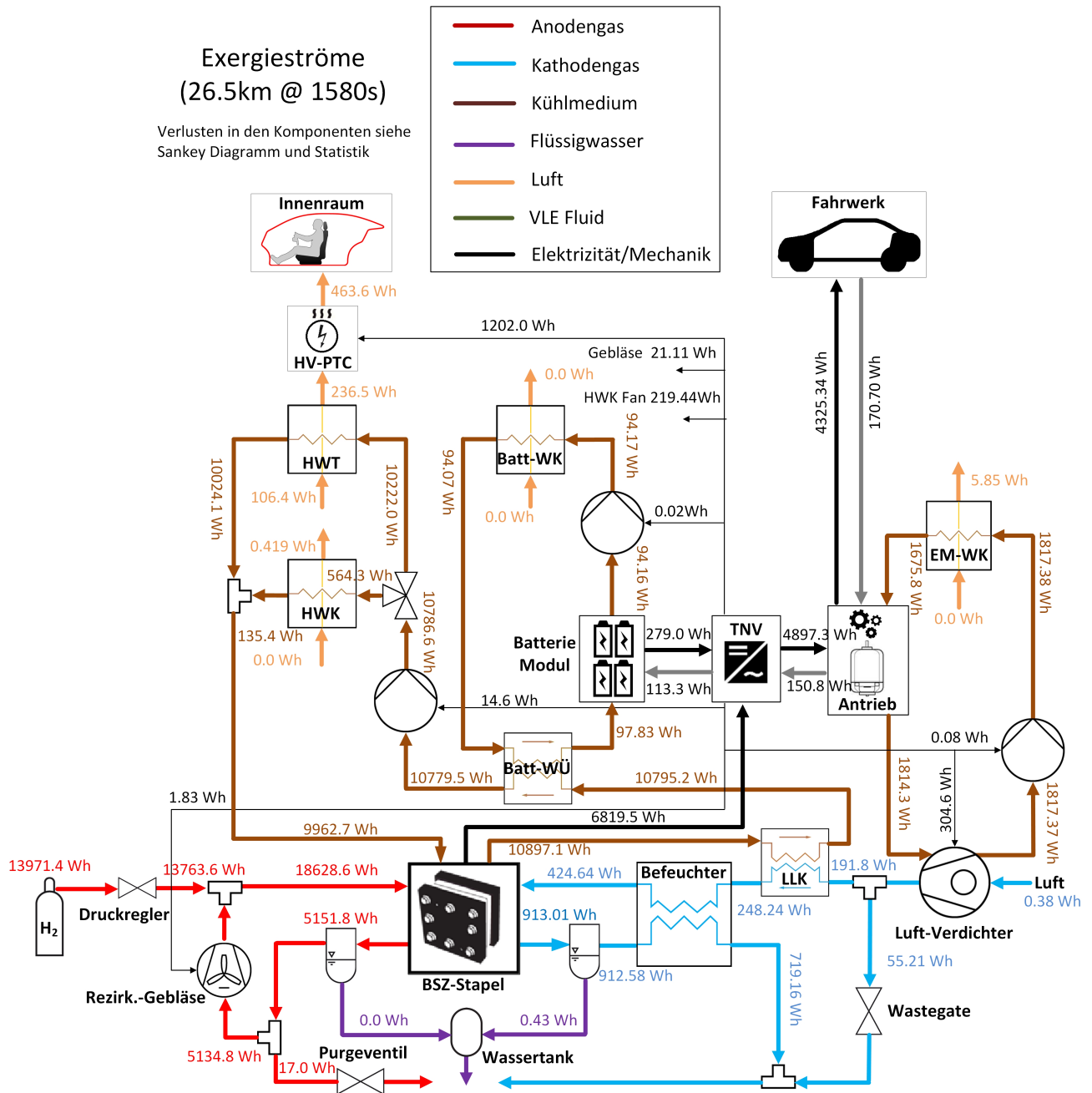


Abbildung F.1: Peripheriesystem HV-PTC mit aufkummulierten Exergieströmen

Peripheralsystem FEHX

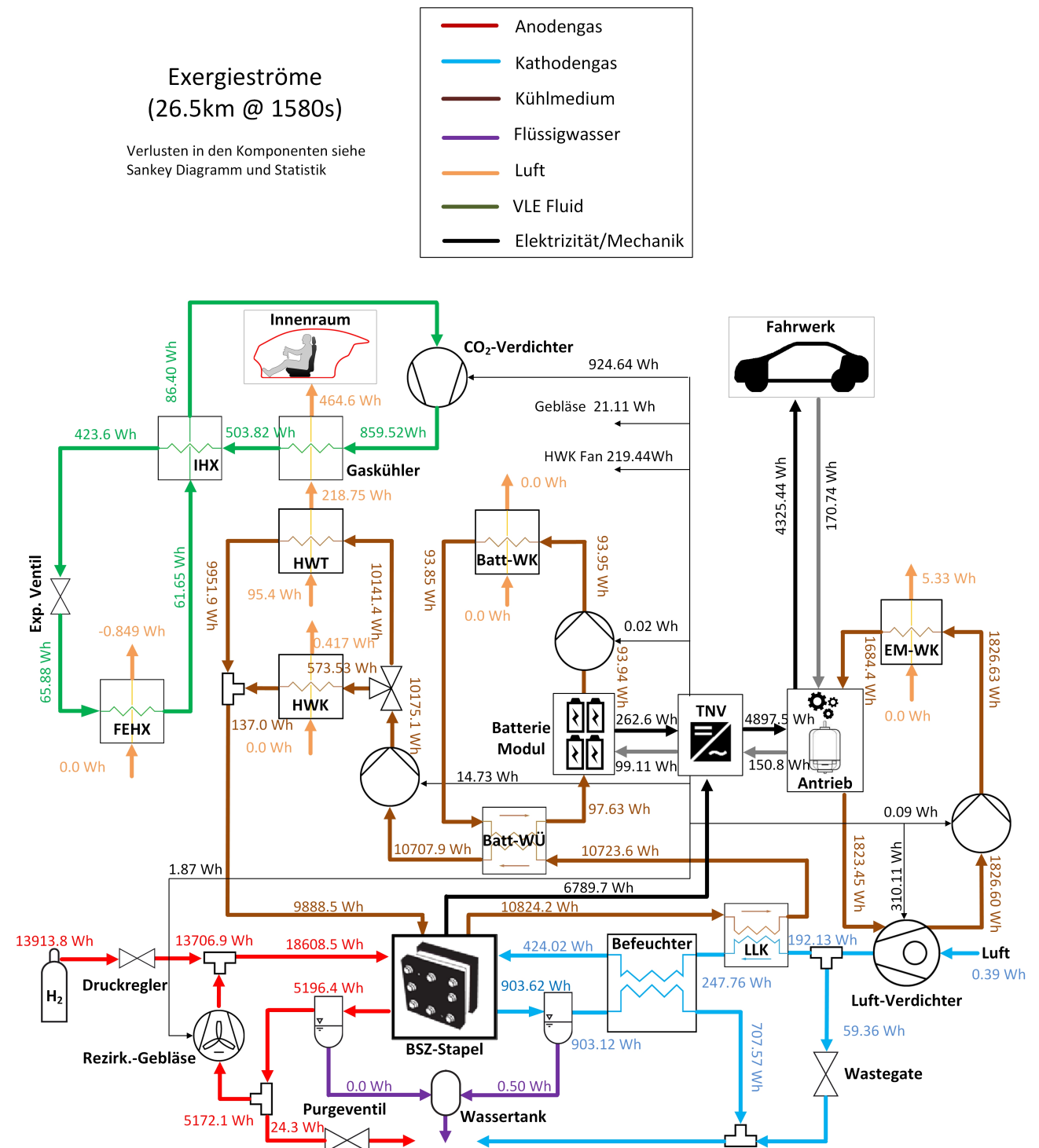


Abbildung F.2: Peripheralsystem FEHX mit aufkumulierten Exergieströmen

Peripheriesystem HT-Verdampfer

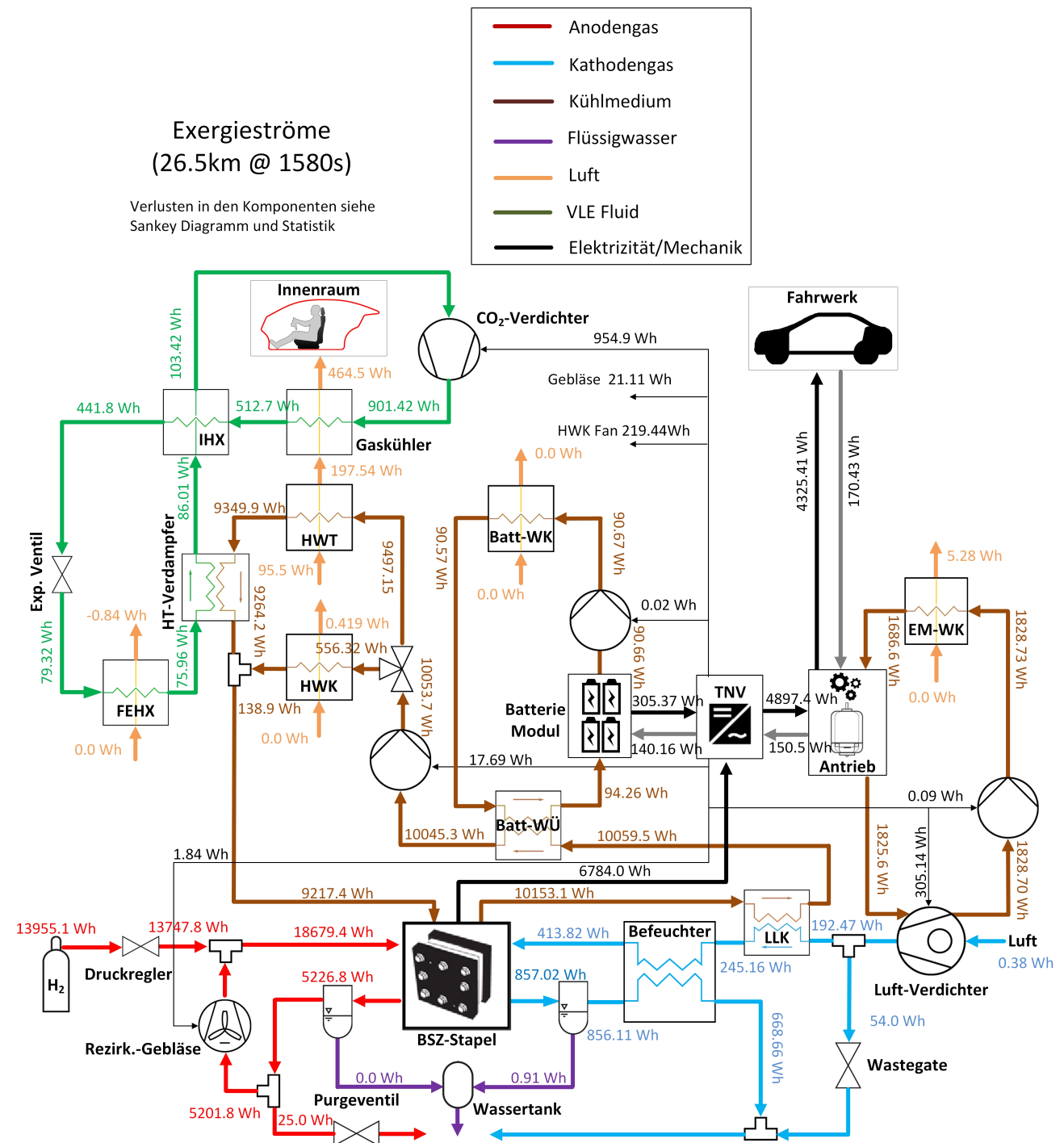


Abbildung F.3: Peripheriesystem HT-Verdampfer mit aufkumulierten Exergieströmen

Literaturverzeichnis

- [Abid 2012] Muhammad Abid: *Thermophysikalische Eigenschaften eines gesättigten porösen Materials*. Technische Universität Braunschweig, Dissertation 2012. B
- [Alink et al. 2008] R. Alink, D. Gerteisen, M. Oszcipok: *Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub-zero operation: An in situ and ex situ analysis*. Journal of Power Sources 182 (2008), 175-187. 1.3.1
- [Almkermann et al. 2008] Jens Arik Almkermann, Michael Kahlich, Hartmut Maertens: *Metal hydride hydrogen reservoir, especially for fuel cell in automobile, comprises pressure-resistant storage container partially filled with metal hydride*. Patent DE 102006042456 A1. 1.3.3
- [Alp et al. 2011] A.B. Alp, S.D. Burch, M. Becker: *Fuel cell system warm-up strategy with reduced efficiency losses*. Patent US 8007946 B2.
- [Anderson et al. 2010] R. Anderson, L.F. Zhang, Y.L. Ding, M. Blanco, X.T. Bi, D.P. Wilkinson: *A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources 195 (2010) 4531-4553. 1.3.2
- [Anderson et al. 2011] R. Anderson, D.P. Wilkinson, X.T. Bi, L. Zhang: *Two-phase flow pressure drop hysteresis in an operating proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources 196 (2011) 8031-8040.
- [Amphlett et al. 1995] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge: *Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell*. J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 1 (1995) 1-8. 2.1, 2.1.1
- [Automobil-Industrie 2014] Automobil-Industrie Nachricht: *Toyota stellt Brennstoffzellenfahrzeug Mirai vor*. <http://www.automobil-industrie.vogel.de/elektromobilitaet/markt/articles/467129/>, abgerufen am 19.11.2014. 1.1
- [Banerjee und Kandlikar 2015] Rupak Banerjee und Satish G. Kandlikar: *Two-phase flow and thermal transients in proton exchange membrane fuel cells - A critical review*. International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 3990-4010 1.1
- [Bargende 2014] Michael Bargende: *Zukunft der Motorprozessrechnung und 1-D Simulation*. MTZ-Juli 2014, Vol. 75, Issue 15, 108-113. 1.4.3
- [Bégot et al. 2008] S. Bégot, F. Harel, J.M. Kauffmann: *Experimental Studies on the Influence of Operational Parameters on the Cold Start of a 2kW Fuel Cell*. FUEL CELLS 08, 2008, No. 2, 138-150. 1.3.1
- [Berger 2009] Oliver Berger: *Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellensystems zum Antrieb von Kraftfahrzeugen*. Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2009. 1.1, 5.1.3, 6.2.2
- [Bernardi und Verbrugge 1991] Dawn M. Bernardi und Mark W. Verbrugge: *Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte*. AIChE Journal, August 1991, Vol. 37, No. 8. 1.4.2

- [Bornhoeft 2009] Astrid Bornhoeft: *Zur Leistungsregelung von Brennstoffzellen*. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diplomarbeit, 2009. 2.1.1
- [Brandau 2012] N.Brandau: *Analyse zur Zellinternen Befeuchtung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellenstapels*. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2012. 2.1.1, 2.1.2, 4.2, 4.1.1, 5.1.2, B.13
- [Chako et al. 2008] C. Chako, R. Ramasamy, S.Kim, M. Khandelwal, M.Mench: *Characteristic Behavior of Polymer Electrolyte Fuel Cell Resistance during Cold Start*. Journal of The Electrochemical Society 155 (2008) B1145-B1154. 1.3.1
- [Chang et al. 2006] P. A.C. Chang, J. St-Pierre, J. Stumper, B. Wetton: *Flow distribution in proton exchange membrane fuel cell stacks*. Journal of Power Sources 162 (2006) 340-355. 3.6, B
- [Chemie am Auto 2015] <http://www.chemie-am-auto.de/alternative-kraftstoffe/brennstoffzelle.html>, abgerufen am 01.02.2015. 1.1
- [Chisholm 1967] D. A. Chisholm: *A Theoretical Basis for the Lockhart-Martinelli Correlation for Two-Phase Flow*. International Journal of Heat and Mass Transfer 10 (12) 1767-1778. 2.3.2
- [Correia 2009] Claudene Correia: *Investigation of network coupling methods for thermal system simulations*. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2009. 5.1.4
- [Cross 1936] Hardy Cross: *Analysis of flow in networks of conduits or conductors*. University of Illinois, Engineering Experiment Station, Bulletin No. 286. 3.2.1
- [Davies 2009] Kevin L. Davies. Model Library of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells for System Hardware and Control Design. Proceedings 7th Modelica Conference, Sept. 20-22, 2009. 1.4.3, 3
- [Dehn 2012] Steffen Dehn: *Betriebsweise eines Brennstoffzellensystems mit offener Anode und Abgaskatalysator in einem automobilen Antriebssystem*. Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2012. 2.2.3, 5.2.3, 6.2.3
- [Diner und Rosen 2007] I. Dincer, M.A. Rosen: *Exergy, environment and sustainable development, Chapter 15. Exergy analysis of fuel cell systems*. ISBN: 978-0-08-044529-8, Elsevier 2007. 6.2
- [DOE 2007] US. Department of Energy: *Energy Efficiency and Renewable Energy (2007), 2007 Technical Plan - Fuel Cells*. 1.2
- [Einhorn et al. 2011] M. Einhorn, F.V. Conte, C. Kral, C. Niklas, H. Popp, J. Fleig: *A Modelica Library for Simulation of Electric Energy Storages*. Proceedings 8th Modelica Conference, Dresden, 2011. 5.1.3, E
- [Esposito 2010] A. Esposito: *Numerical and experimental study of droplet-air flow interaction on the GDL surface of PEMFC for water management monitoring control and diagnostics*. Ohio State University, U.S., Dissertation, 2010. 2.3, 2.3.4, A
- [Esposito et al. 2010] A. Esposito, A.D. Montello, Y.G. Guezennec, C. Pianese : *Experimental investigation of water droplet-air flow interaction in a non-reacting PEM fuel cell channel*. Journal of Power Sources 195 (2010) 2691 - 2699. 2.3, A

- [Fabricator 2015] <http://image.thefabricator.com/a/articles/images/2112/FC-stacks-diagram.jpg>, abgerufen am 01.02.2015. 3.1
- [Fluent 2006] *Modeling Multiphase Flows. In: Fluent User Manual* Fluent Inc. Sept 29, 2006. A
- [Försterling 2003] Sven Försterling: *Vergleichende Untersuchung von CO₂-Verdichtern in Hinblick auf den Einsatz in mobilen Anwendungen*. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2003. E, E, E
- [Gao et al. 2009] Fei Gao , Benjamin Blunier, , Abdellatif Miraoui , Abdellah El-Moudni: *Cell layer level generalized dynamic modeling of a PEMFC stack using VHDL-AMS language*. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5498 - 5521. 1.4.3, 2.1.1, D.1, D, D.6
- [Gräber et al. 2010] M.Gräber, K.Kosowski, C.Richter, W. Tegethoff: *Modelling of heat pumps with an object-oriented model library for thermodynamic systems*. Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems, 16:3, 195-209. 3, 3.2.3, 5.1.3, B, E
- [Großmann 2010] Holger Großmann: *Pkw-Klimatisierung. Physikalische Grundlagen und technische Umsetzung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-05494-5, 2010. 5.1.4
- [Guo et al. 2013] Qian Guo, Yueqi Luo, Kui Jiao: *Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen-oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), 1004-1015. 1.4.1, 2.2.3, 2.4.2
- [Haupt 2013] Christian Haupt: *Ein Multiphysikalisches Simulationsmodell zu Bewertung Wärmemanagement von Antriebs- und Wärmemanagementkonzepten im Kraftfahrzeug*. Technische Universität München, Dissertation, 2013. 1.4.3
- [Hamut et al. 2012] H.S. Hamut, I. Dincer, G.F. Naterer: *Exergy analysis of a TMS thermal management system for range-extended electric vehicles*. Energy 46 (2012) 117-125. 6.2
- [Hanke et al. 2005] R.Hanke, M.Mangold, K. Sundmacher: *Application of Hierachical Process Modelling Strategies to Fuel Cell Systems - Towards a Virtual Fuel Cell Laboratory*. Fuel Cells 2005, Issue 5, No 1. 1.4.3
- [Hao 2014] Fei Hao: *Ökonomische Analyse von Brennstoffzellenfahrzeug Energieverbrauchen mittels eines Gesamtfahrzeugmodells*. Technische Universität Braunschweig, Masterarbeit, 2014. 6.2
- [Hellmann et al. 2013] M. Hellmann, H. Kemmer, J. Wallaschek: *Wirkkettenanalyse von Brennstoffzellensystemen*. ATZ-July 2013, Volume 115, Issue 7-8, 604-607.
- [Herron 2005] Thomas G. Herron: *System and method for optimizing fuel cell purge cycles*. Patent US 6887605 B2. 1.3.3
- [Hirakata et al. 2013] Satoki Hirakata, Takashi Mochizuki, Makoto Uchida, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe: *Investigation of the effect of pore diameter of gas diffusion layers on cold start behavior and cell performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. Electrochimica Acta Volume 108 (2013) 304-312. 1.3.1

- [Hussain et al. 2005] M.M. Hussain, J.J. Baschuk, X.Li, I. Dincer: *Thermodynamic analysis of a PEM fuel cell power system*. International Journal of Thermal Sciences (2005) 903-911. 6.2
- [Huisseune et al. 2008] Henk Huisseune, Arnout Willockx, Michel De Paepe: *Semi-empirical along-the-channel model for a proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen 33 (2008) 6270-6280. 3.1
- [Ishikawa et al. 2008] Y. Ishikawa, H. Hamada, M. Uehara, M. Shiozawa: *Super-cooled water behavior inside polymer electrolyte fuel cell cross-section below freezing temperature*. Journal of Power Sources 179 (2008), 547-552. 2.2.2
- [Imanishi et al. 2011] H.Imanishi, K. Manabe, T. Ogawa, Y. Nonobe: *Development of Electric Power Control using the Capacitance Characteristics of the Fuel Cell*. SAE Technical Paper 2011-01-1346. 2.4.2
- [Janotte 2009] D.Janotte: *Visuell unterstützte Energie-, Entropie- und Exergieanalyse von Wärmepumpensystemen*. Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2009. 6.2.1
- [Javani et al. 2012] N.Javani, I. Dincer, G.F. Naterer: *Thermodynamic analysis of waste heat recovery for cooling systems in hybrid and electric vehicles*. Energy 46 (2012) 109-116. 6.2
- [Jiang et al. 2007] F. Jiang, W. Fang, C.-Y. Wang: *Non-isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta 53 (2007) 610-621. 1.4.1
- [Jiao und Li 2009] Kui Jiao und Xianguo Li: *Effects of various operating and initial conditions on cold start performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009), 8171-8184. 2.1.1, 2.2.1
- [Jiao und Li 2010] Kui Jiao und Xianguo Li: *Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Progress in Energy and Combustion Science 37 (2011) 221-291. 1.3.2, 2.1.1, 2.2.1, 2.2.2, 2.2.2
- [Jo et al. 2015] Ahrae Jo, Sungho Lee, Whangi Kim, Johan Ko, Hyunchul Ju: *Large-scale cold-start simulations for automotive fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015), 1305-1315. 1.4.1
- [JohnsonMatthey 2007] Johnson Matthey Membrane Electrode Assemblies, <http://www.jmfuelcells.com/products/meas>, abgerufen am 1.10.2012. 4.1.2
- [Ju et al. 2005] H. Ju, C.Y.Wang, S. Cleghorn, U.Beuscher: *Nonisothermal modeling of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Electrochemical Society 152 (2005) A1645 - A1653. 2.1.2
- [Kandlikar et al. 2009] S.G. Kandlikar, Z. Lu, W.E. Domigan, A.D. White, M.W. Benedict: *Measurement of flow maldistribution in parallel channels and its application to ex-situ and in-situ experiments in PEMFC water management studies*. International Journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009) 1741 - 1752. 1.1, 4.1.2, B, B, B
- [Karimi et al. 2005] G.Karimi, J.J.Baschuk, X.Li: *Performance analysis and optimization of PEM fuel cell stacks using flow network approach*. Journal of Power Sources 147 (2005) 162-177. 3.2.1

- [Kawahara et al. 2002] A. Kawahara, P.M.-Y. Chung, M. Kawaji: *Investigation of two-phase flow pattern, void fraction and pressure drop in a microchannel*. International Journal of Multiphase Flow 28 (2002) 1411-1435. 2.3.2
- [Khandelwal et al. 2007] M. Khandelwal, S. Lee, and M. Mench: *One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack*. Journal of Power Sources 172 (2007), 816-830. 1.4.2
- [Khandelwal 2009] M.Khandelwal: *An Integrated Approach for Modeling of Water And Thermal Transport in a Polymer Electrolyte Fuel Cell And Stack*. The Pennsylvania State University, PhD Thesis, 2009. 1.4.2
- [Khandelwal und Mench 2010] Manish Khandelwal, M.M. Mench: *An integrated modeling approach for temperature driven water transport in a polymer electrolyte fuel cell stack after shutdown*. Journal of Power Sources 195 (2010) 6549-6558. 2.1.2
- [Kim et al. 2009] S.Ch. Kim, J.Ph. Won, M.S. Kim: *Effects of operating parameters on the performance of a CO₂ air conditioning system for vehicles*. Applied Thermal Engineering 29 (2009) 2480-2416. 5.1.1
- [Kim et al. 2013] Sung Il Kim, Nam Woo Lee, Young Sang Kim, Min Soo Kim: *Effective purge method with addition of hydrogen on the cathode side for cold start in PEM fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), 11357-11369. 1.3.1
- [Kim und Mench 2009] Soowhan Kim, M.M. Mench: *Investigation of temperature-driven water transport in polymer electrolyte fuel cell: Thermo-osmosis in membranes*. Journal of Membrane Science 328 (2009), 113-120. 2.1.2
- [Kirklin et al. 2012] M.C. Kirklin, P.C. Menon, B.J. Clingerman: *Control method for cold fuel cell system operation*. Patent US 8192881 B2. 1.3.3
- [Koh et al. 2003] J.-H. Koh, H.-K. Seo, Ch. G. Lee, Y.- S. Yoo, H.Ch. Lim: *Pressure and flow distribution in internal gas manifolds of a fuel cell stack*. Journal of Power Sources 115 (2003) 54-65. 3.2.1, A
- [Köhler 1995] J. Köhler: *Wärme- und Stoffübertragung in Zweiphasenströmungen: Kondensation und Absorption in horizontalen Rohren*. Vieweg Verlag, Wiesbaden 1996, ISBN: 3-528-06763-2.
- [Köhler 2010a] J. Köhler: *Thermodynamik, Skriptum zur Vorlesung*. Technische Universität Braunschweig, Institut für Thermodynamik, 2010. B
- [Köhler 2010b] J. Köhler: *Wärme- und Stoffübertragung, Skriptum zur Vorlesung*. Technische Universität Braunschweig, Institut für Thermodynamik, 2010. B, B
- [Kubaneck 2013] Fabian Kubaneck: *Simulationsgestützter Entwurf eines Regelungskonzeptes für Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen*. Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2013. 5.2
- [Kulkarni 2013] Dhaval Kulkarni: *Simulation and characterization of the gas liquid two-phase flow in fuel cell stacks manifolds*. Technische Universität Braunschweig, Studienarbeit, 2013. 2.3.1, 2.3.2, A, A.4, A.5

- [Lampinen und Fomino 1993] M.J. Lampinen , M. Fomino: *Analysis of Free Energy and Entropy Changes for Half-Cell Reactions*. J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12 (1993) 3537-3546. 2.1
- [Lee und Mudawar 2005] Jaeseon Lee, Issam Mudawar: *Two-phase flow in high-heat-flux microchannel heat sink for refrigeration cooling applications: Part I pressure drop characteristics*. International Journal of Heat and Mass Transfer 48 (2005), 928-940. 2.3.2
- [Leverett 1941] M.C. Leverett: *Capillary Behavior in Porous Solids*. Society of Petroleum Engineers, Transactions of the AIME, Vol 142, Issue 01, 152-169. 2.2.2
- [Lin et al. 2014] R. Lin, Y.M. Weng, X.W. Lin, F. Xiong: *Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology*. International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 18369-18378. 2.4.1
- [London und Shah 1978] R.K. Shah und A.L.London: *Laminar flow forced convection in ducts*. Advances in Heat Transfer Supplement I, Academic Press 1978. B
- [Lu et al. 2011] Z.J. Lu, C. Rath, G. Sh. Zhang, S.G. Kandlikar: *Water management studies in PEM fuel cells, part IV: Effects of channel surface wettability, geometry and orientation on the two-phase flow in parallel gas channels* . International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 9864-9875. 2.3.2, 2.13
- [Majsztrik et al. 2007] P.W. Maksztrik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benzinger: *Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes*. Journal of Membrane Science 301 (2007) 93-106. 2.1.2, 2.2.1, D.1
- [Majsztrik 2008] P.W. Maksztrik : *Mechanical and transport properties of Nafion for PEMFC temperature and hydration effects*. Princeton University, U.S., Dissertation 2008. 2.1.2
- [Matian et al. 2010] M.Matian, A.J.Marquis, N.P. Brandon: *Application of thermal imaging to validate a heat transfer model for polymer electrolyte fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 12308 - 12316. 4.1.2
- [Meng 2008] H. Meng: *A pem fuel cell model for cold-start simulations*. Journal of Power Sources 178 (2008), 141-150. 1.4.1
- [Maggio et al. 1996] G.Maggio, V.Recupero, C.Mantegazza: *Modelling of temperature distribution in a solid polymer electrolyte fuel cell stack*. Journal of Power Sources 62 (1996) 167-174. 1.4.1
- [Mangold et al. 2011] M. Mangold, S. Piewek, O.Klein, A.Kienle: *A Model for the Freeze Start Behavior of a PEM Fuel Cell Stack*. Journal of Fuel Cell Science and Technology 8 (2011), 031006-1 - 031006-9. 1.4.2
- [Meng und Ruan 2011] H. Meng und B. Ruan: *Numerical studies of cold-start phenomena in pem fuel cells: A review*. International Journal of Energy Research, Vol. 35 (2011) 2-14. 1.4.1
- [Mishima und Hibiki 1996] K.Mishima und T.Hibiki: *Some characteristics of air-water two phase flow in small diameter vertical tubes*. International Journal of Multiphase Flow 22(1996), 703-712. 2.3.2

- [Modelica 2012] Modelica Association: *Modelica - A Unified Object-Oriented Language for Physical System Modeling. Language Specification Version 3.2 Revision 1*. <https://www.modelica.org/documents/ModelicaSpec32Revision1.pdf>, abgerufen am 1.7.2013. 3, B
- [Morishima et al. 2015] Shingo Morishima, Aichi Kariya, Eitaro Tanaka, Aichi Kariya: *Brennstoffzellen-System*, Patent DE10325754B4, 2015. 1.3.3
- [Möhlenkamp 2009] Andreas Möhlenkamp: *Modellierung und Simulation von Zweiphaseninstabilitäten*. Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2009. 2.3.4
- [Müller 2001] Ingo Müller: *Grundzüge der Thermodynamik mit historischen Anmerkungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-56474-1, 2001. 3.2.1
- [Mustafa et al. 2014] R. Mustafa, F. Boseniuk, T. Tang, B. Ullrich, F.Küçükay, B. Ponick, J.Köhler, A. Mertens: *Innovative electric vehicle modelling for energy management Applications*. International Journal of Vehicle Design, (in press). 5.3, 5.11, E
- [Naganuma et al. 2012] Y. Naganuma, K. Manabe, H. Imanishi, Y. Nonobe: *Development of System Control for Rapid Warm-up Operation of Fuel Cell*. SAE Technical Paper 2012-01-1230. 2.4.2, 2.17, 4.2.3, 4.13, 4.2.3
- [Nam und Kaviany 2003] J.H. Nam, M. Kaviany: *Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium*. International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 4595-4611. 2.2.2
- [NDT 2014] NDT Resource Center: *Material Properties Table: Electrical Conductivity & Resistivity for Miscellaneous Metals & Alloys*. <http://hypertextbook.com/facts/2004/AfricaBelgrave.shtml>, abgerufen am 1.3.2012. D.6
- [Neyerlin et al. 2007] K. C. Neyerlin, Wenbin Gu, Jacob Jorne, Alfred Clark Jr., Hubert A. Gasteiger: *Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC*. Journal of the Electrochemical Society 154(2007), B279-B287. 2.1.1, 2.1.1
- [Nowak 2014] Felix Emanuel Nowak: *Experimentelle Bestimmung von lokalen Wasserstoffunterversorgungen einer PEM Brennstoffzelle*. Technische Universität Braunschweig, Studienarbeit, 2014. 4.1.1, 4.3, 4.1.2, 6.1.1, D
- [Nuessle 2009] Ralf Nüßle: *Vorrichtung und Verfahren zum Aufwärmen einer Brennstoffzelle in einer Startphase*. Patent DE 102007033429 A1, 2009. 1.3.3
- [O'Hayre et al. 2009] R.P. O'Hayre, S.-W. Cha, W.G. Colella, F.B. Prinz: *Fuel Cell Fundamentals 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2009. 2.1.1, 2.2.2
- [Oszcipok et al. 2006] (M. Oszcipok, M. Zedda, D. Riemann, D. Geckeler: *Low temperature operation and influence parameters on the cold start ability of portable PEMFCs*. Journal of Power Sources 154 (2006) 404-411. 1.3.1
- [Patankar 1980] Suhan V. Patankar: *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Taylor & Francis 1980, ISBN 978-0-89116-522-4. A

- [Pasaogullari und Wang 2004] Ugur Pasaogullari and C.Y. Wang : *Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of The Electrochemical Society, 151(3) A399-A406 (2004). 1.3.2, 2.2.1
- [Pei und Chen 2014] Pucheng Pei und Huicui Chen: *Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review*. Applied Energy, 2014, Vol. 125, Issue C, 60-75. 1.1
- [Pesaran et al. 2005] Ahmad A. Pesaran, Gi-Heon Kim, Jeffrey D. Gonder: *PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup Investigation*. National Renewable Energy Laboratory Milestone Report NREL/MP-540-38760, Sept. 2005. 2.4
- [Petr et al. 2012] P. Petr, R. Mustafa, M. Schulze: *Energieverbrauchs- und Klimakomfortbewertung mittels Gesamtfahrzeugsimulation*. Steinberg, P. (Hrsg.), Haus der Technik (Veranst.): Wärmemanagement des Kraftfahrzeuges VIII, Expert Verlag, Juni 2012, ISBN 978-3-8169-3145-4. 5.1.4
- [Petr et al. 2013] P. Petr, T. Tang, R. Jugert, R. Mustafa: *Methode zur Bewertung von Thermomanagementfahrzeugen im Elektrofahrzeug*. VDI-Konferenz Thermomanagement im Fahrzeug, Stuttgart Dez. 2013. 5.1.4
- [Petzold 1982] L.R. Petzold: *Description of DASSL: A Differential/Algebraic System Solver*. IMACS World Congress, Montreal, Canada, August 8-13, 1982. 3
- [Philipps et al. 2006] F.Philipps, G.Simons, K.Schiefer: *Dynamic investigation of PEFC stacks in interaction with the air supply system*. Journal of Power Sources 154 (2006) 412-419. 1.4.3
- [Pohlschneider 2013] Martin Pohlschneider: *Strömungsformcharakterisierung der Zweiphasenströmungen in Brennstoffzellen-Minikanälen*. Technische Universität Braunschweig, Bachelorarbeit, 2013. 2.3, 2.3.1, 2.3.2, A
- [Polverino et al. 2013] P. Polverino, A. Esposito C. Pianese: *Experimental validation of a lumped model of single droplet deformation, oscillation and detachment on the GDL surface of a PEM fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 8934 - 8953. 2.3.4, 2.15
- [Rea 2011] Christopher Rea: *Degradation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Under Freeze Start-up Operation*. University of Waterloo, Master Thesis, Waterloo, Ontario, Canada 2011. 1.3.1
- [Richter 2008] Christoph Richter: *Proposal of New Object-Oriented Equation-Based Model Libraries for Thermodynamic Systems*. Technische Universität Braunschweig, Deutschland, Dissertation 2008. 2.3.4, 3, B
- [Rubio et al. 2006] M. Rubio, A. Urquia, L. Gonzalez, D. Guinea, S. Dormido: *FuelCell Lib - A Modelica Library for Modeling of Fuel Cells*. Proceedings 3th Modelica Conference, Sept. 4-5, 2006. 1.4.3, 3
- [Satterfield und Benzinger 2008] M.B. Satterfield, J.B. Benzinger: *Non-Fickian Water Vapor Sorption Dynamics by Nafion Membranes*. J.Phys. Chem. B 2008, Vol. 112, 3693-3704. 2.2.1, 2.2.1

- [Sasmito et al. 2013] Agus P. Sasmito, Tariq Shamim, Arun S. Mujumdar: *Passive thermal management for PEM fuel cell stack under cold weather condition using phase change materials (PCM)*. Applied Thermal Engineering 58 (2013) 616-625. 2.4.1
- [Seoane 2013] Enrique Seoane: *Characterization of the droplet detachment in two-phase flow in fuel cell minichannels*. Technische Universität Braunschweig, Diplomarbeit, 2013. 2.3.1, 2.8, 2.1, 2.3.2, 2.3.2, 2.3.2, 2.3.4, A, A.2
- [SGL 2011] SGL-Group Sigracet GDL 24 & 25 Series Gas Diffusion Layer, http://www.ion-power.de/res/Sigracet/GDL_24_25_Series_07.pdf, abgerufen am 21.01.2011. D
- [Shan 2006] Y.Y. Shan: *Dynamic Modeling of PEM Fuel Cell Stack with 1D and 2D CFD Techniques*. Auburn University, U.S., MS Thesis 2006. 1.4.2
- [Shan und Choe 2006] Y.Y. Shan, S.-Y. Choe *Modeling and simulation of a PEM fuel cell stack considering temperature effects*. Journal of Power Sources 158 (2006) 274-286. 1.4.2, 2.1.1
- [Schedel et al. 2013] Felix Schedel, Gerrit Suck, Sven Försterling, Wilhelm Tegethoff, Jürgen Köhler: *Effizienzbewertung von Wärmepumpen in Hybridfahrzeugen mit Hilfe der verlustbasierten Modellierung von Scrollverdichtern*. DKV-Tagung, Hannover 2013, AA III. E
- [Schießwohl et al. 2009] E. Schießwohl, T.v. Unwerth, F. Seyfried, D. Brüggemann: *Experimental investigation of parameters influencing the freeze start ability of a fuel cell system*. Journal of Power Sources 193 (2009) 107-115. 1.3.1, 2.4.2, 4.2.2, 4.12
- [Schießwohl 2010] Eva Schießwohl: *Entwicklung eines Kaltstartkonzeptes für ein Polymermembran-Brennstoffzellensystem im automobilen Einsatz*. Thermodynamik: Energie-Umwelt-Technik, Bd. 18, ISBN 978-3-8325-2450-0, Logos Verlag Berlin 2010. 1.2, 1.4.2, 2.4.1, D
- [Schmalzl 2014] Hans-Peter Schmalzl: *Zurück in die Zukunft - Wege der Aufladung*. MTZ Sonderausgabe 2014, Issue 15 (Jubiläumsausgabe 75 Jahre MTZ), 90-95. 6.2.3
- [Schmidt 2013] J.-Ph. Schmidt: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*. Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Dissertation, 2013. E
- [Schmittinger und Vahidi 2008] Wolfgang Schmittinger und Ardan Vahidi: *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources 180 (2008) Pages 1-14 1.2
- [Siegel 2008] C.Siegel: *Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells*. Energy 33 (2008) 1331-1352. 1.4
- [Slattery und Bird 1958] John C. Slattery und R. Bryon Bird: *Calculation of the Diffusion Coefficient of Dilute Gases and of the Self-diffusion Coefficient of Dense Gases*. A.1.Ch.E. Journal Vol. 4, No. 2, 1958, 137-142. 2.2.2
- [Sommers und Jacobi 2008] A. Sommers, A. M. Jacobi: *Calculating the Volume of Water Droplets on Topographically-Modified Micro-Grooved Aluminium Surfaces*. International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, U.S. , July 14-17, 2008.

- [Song et al. 2014] Mancun Song, Pucheng Pei, Hongshan Zha, Huachi Xu: *Water management of proton exchange membrane fuel cell based on control of hydrogen pressure drop*. Journal of Power Sources 267 (2014) 655 - 663. 4.1.2, 6.1.1
- [Scholz 2011] Hannes Scholz: *Entwicklung einer Simulation von PEM-Brennstoffzellen zur Untersuchung des Wasserhaushalts und der internen Befeuchtung*. Otto von Guericke Universität Magdeburg, Diplomarbeit, 2011. 2.1.2
- [Schulze 2013] Christian Schulze: *A Contribution to numerically efficient modelling of thermodynamic systems*. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2013. 2.3.4, 4.1.2, 6.2.1, B
- [Springer et al. 1991] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*. J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 8 (1991) 2334-2342. 1.4.2, 2.1.1, 2.1.2, 2.1.2, 2.2.1, 2.2.1, D.1
- [Spurk und Aksel 2008] Joseph H. Spurk, Nuri Aksel: *Fluid Mechanics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, e-ISBN: 978-3-540-73537-3, 2008. 3.2.1
- [Srinivasan und Wang 2003] V. Srinivasan, C.Y. Wang: *Analysis of Electrochemical and thermal behavior of Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society 150 (1) A98-A106 (2003). E, E.1, E
- [Steiner et al. 2015] Alois Steiner, Benedikt Rabl, Michael Waltenberger, René Rieberer: *Energieeffiziente Enteisung bei Pkw-Wärmepumpensystemen*. ATZ-Februar 2015, Volume 117, Issue 2, pp 40-43. 5.1.1
- [Su 2014] Qing Su: *Bestimmung von Kühlungsstrategien für Batteriemodule im elektrifizierten Antriebsstand mittels eines elektrisch-thermischen Batteriesystemmodells*. Technische Universität Braunschweig, Masterarbeit, 2014. E
- [Sun et al. 2008] Shucheng Sun, Hongmei Yu, Junbo Hou, Zhigang Shao, Baolian Yi, Pingwen Ming, Zhongjun Hou: *Catalytic hydrogen/oxygen reaction assisted the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) startup at subzero temperature*. Journal of Power Sources 177 (2008) 137-141. 2.4.2
- [Sundaresan 2004] Meena Sundaresan : *A thermal model for evaluate sub-freezing startup for a direct hydrogen hybrid fuel cell vehicle PEMFC stack and system*. University of California, Davis, PhD Thesis, 2004. 1.4.2, 2.4.1
- [Sung et al. 2011] Woo Suk Sung, Sung Gone Yoon, Yo In Song: *Method for cold starting fuel cell vehicle*. Patent US20110014534A1. 1.3.3
- [Tabe et al. 2012] Y. Tabe, M. Saito, K.Fukui, T. Chikahisa : *Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell*. Journal of Power Sources 208 (2012) 366-373. 2.4.2, 4.2.1, 4.11
- [Tajiri et al. 2007] K. Tajiri, Y. Tabuchi, C.-Y. Wang: *Isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 154 (2007), B147-B152, . 1.4.1
- [Tang et al. 2006] Y. Tang, A.M. Karlsson, M.H. Santare, M.Gilbert, S. Cleghorn, W.B.Johnson: *An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane*. Materials Science and Engineering, 425 (2006),297-304. 1.3.2

- [Thompson et al. 2006] E.L. Thompson, T.W. Capehart, T.J.Fuller, J.Jorne: *Investigation of low-temperature proton transport in Nafion using direct current conductivity and differential scanning calorimetry*. Journal of the Electrochemical Society, 153(2006), A2351-A2362. 2.2.1
- [Thompson et al. 2008] Eric L. Thompson, Jacob Jorne, Wenbin Gu, Hubert A. Gasteiger: *PEM Fuel Cell Operation at -20°C . II. Ice Formation Dynamics, Current Distribution, and Voltage Losses within Electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 155(2008), B887-B896. 2.1.1, 2.1.1
- [Kossel 2011] Roland Kossel: *Hybrid Simulation thermischer Systeme am Beispiel eines Reisebusses*. Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2011. 5.1.4
- [Kumbur et al. 2007] E. C. Kumbur, K. V. Sharp, M. M. Mench: *Validated Leverett Approach for Multiphase Flow in PEFC Diffusion Media: I. Hydrophobicity Effect*. Journal of the Electrochemical Society 154 (2007), B1295 - B1304. 2.2.2
- [VDIWA 2006] Stoffwert für Metall St35.8, VDI-Wärmeatlas pp. Dea 6, 10.Auflage, Springer-Verlag 2006. D.3
- [Viswanathan et al. 2010] Vilayanur V. Viswanathan, Daiwon Choi, Donghai Wang, Wu Xu, Silas Towne, Ralph E. Williford, Ji-Guang Zhang, Jun Liu, Zhenguo Yang: *Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management*. Journal of Power Sources 195 (2010) 3720 - 3729. E, E.2
- [Wang 2004] C.-Y. Wang: *Fundamental models for fuel cell engineering*. Chemical Reviews, vol. 104, pp. 4727-4766, Oct. 2004. 1.3.2
- [Wang et al. 2008] Y. Wang, S. Basu, C. Wang: *Modeling two-phase flow in PEM fuel cell channels*. Journal of Power Sources Volume 179 (2008), 603-617. 2.2.2
- [Wang 2013] Yi Zhe Wang: *Development for the control and operation strategy of heat pumps in electrified vehicles*. Technische Universität Braunschweig, Studienarbeit, 2014. 5.1.4, 5.2
- [Weber 2008] A. Weber: *Effective diffusion medium thickness for simplified polymer electrolyte-fuel-cell modeling*. Electrochimica Acta 54 (2008) 311-315 C
- [Weigand et al. 2013] B. Weigand, J. Köhler, J. von Wolfersdorf: *Thermodynamik kompakt. 3rd Auflage*. Springer-Vieweg 2013, ISBN 978-3-642-37233-9 (eBook). 6.2.1
- [Will und Gebhardt 2011] Dieter Will, Norbert Gebhardt: *Hydraulik - Grundlagen, Komponenten, Schaltungen, 5.Auflage: Kapitel 4.5 Hydraulische Kapazität und Induktivität*. ISBN 978-3-642-17242-7 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011. B
- [Williford et al. 2009] R.E. Williford, Y.Y. Viswanathan, J.-G. Zhang: *Effects of entropy changes in anodes and cathodes on the thermal behavior of lithium ion batteries*. Journal of Power Sources 189 (2009) 101-107. E
- [Wöhr 2000] M.Wöhr: *Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymermembran-Brennstoffzelle*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1999. 2.1.1

- [Wu et al. 2009] H. Wu, X. Li, P. Berg: *On the modeling of water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Electrochimica Acta* 54 (2009), 6913-6927. 2.2.1, 2.2.1, 2.2.2, 2.2.2, D.1
- [Xu 2014] Shuai Xu: *Development of an operation strategy for the heat pump to recover waste heat from low-temperature heat sources in electrified vehicles*. Technische Universität Braunschweig, Studienarbeit, 2014. 5.1.4
- [Ye und Wang 2007] Xinhuai Ye und Chao-Yang Wang: *Measurement of Water Transport Properties Through Membrane Electrode Assemblies: I Membrane*. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2007) B676-B682. 2.1.2
- [Yu et al. 2012] Yi Yu, Hui Li, Haijiang Wang, Xiao-Zi Yuan, Guangjin Wang, Mu Pan: *A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies*. *Journal of Power Sources* 205 (2012), 10-23. 1.3.1
- [Zhang et al. 2004] W. Zhang, T. Hibiki, K. Mishima: *Correlation for flow boiling heat transfer in mini-channels*. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47, 5749-5763. 2.3.2
- [Zhang et al. 2009] L.F. Zhang , W.Du, Hs.T. Bi, D.P. Wilkinson, J. Stumper, H.J. Wang: *Gas-liquid two-phase flow distributions in parallel channels for fuel cells*. *Journal of Power Sources* 189 (2009) 1023-1031. 2.3.2
- [Zhang et al. 2011] L.F. Zhang, X.T. Bi, D.P. Wilkinson, R. Anderson, J. Stumper, H.J. Wang: *Gas-liquid two-phase flow behaviour in minichannels bounded with a permeable wall*. *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 3377-3385. 2.3.1
- [Zhang et al. 2014] Xinfeng Zhang, Chen Ding, Tong Zhang: *A hierarchical model for automotive PEM fuel cell system comprehensive evaluation and comparison*. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), 1476-1484. 1.4.2
- [Zhou et al. 2013] Yibo Zhou, Yueqi Luo, Shuhai Yu, Kui Jiao: *Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks*. *Journal of Power Sources* 247 (2014) 738-748. D.1, D